



国际电气工程先进技术译丛

WILEY

喷墨打印 微制造技术

Inkjet-Based Micromanufacturing

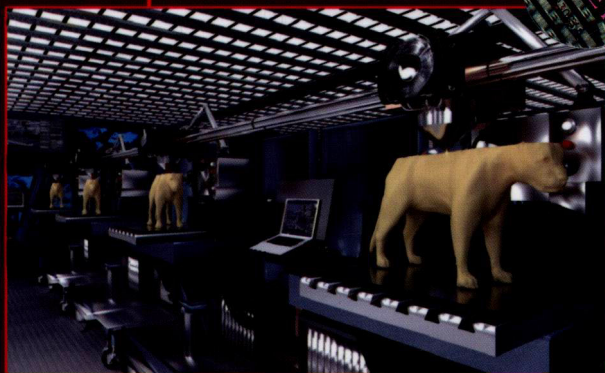
[德] 简 G. 考文科 (Jan G. Korvink)

[英] 帕特里克 J. 史密斯 (Patrick J. Smith)

[韩] 申东勇 (Dong-Youn Shin)

编著

汪浩 孙玉绣 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

本书特色

喷墨打印技术不仅能用于在纸上打印墨水，它还能在微-纳米技术领域实现更简单、更快速、更可靠的制造过程。现在喷墨打印喷头本身是精确的装置，它将流体液滴以程序化且重复性图案沉积在多种基板表面，经过适当的修饰和调整，能实现如薄膜晶体管、聚合物显示器以及光电器件等装置的制造。而且，喷墨打印技术促进了保健监护领域所需的柔性RFID发射机应答器（如在自动化后勤和微型灵敏器件方面）的大规模生产。



国际电气工程先进技术译丛

喷墨打印微制造技术

[德] 简 G. 考文科 (Jan G. Korvink)

[英] 帕特里克 J. 史密斯 (Patrick J. Smith) 编著

[韩] 申东勇 (Dong - Youn Shin)

汪浩 孙玉绣 等译



机械工业出版社

喷墨技术在过去的十年中，主要作为打印机技术出现在家庭和办公市场，现在喷墨打印被大众所熟悉和接受。在过去的十年里，喷墨技术已成为公认的技术领域的高级制造工具，尤其是在微制造领域。本书介绍了喷墨打印微制造技术的概况、热喷墨及后期处理技术，并附有理论和模型解释，以及喷墨打印技术在各个领域的应用，为研究人员在解决微制造技术方面出现的具有挑战性问题时提供良好的参考。

本书将吸引从事微电子加工工程、机械工程、化学工程等相关的微电路、燃料电池、光电器件等专业的研究生和科研人员。本书涉及的主要内容包括喷墨打印微制造技术，热喷墨技术、理论和模型，无机墨水用于塑料电子器件的后打印过程应用，喷墨打印用墨水形成，喷墨打印制造电路板，射频识别天线以及喷墨打印 MEMS 等内容。

译者序

喷墨打印技术这种原本应用在家庭和办公室里的打印技术，已成为了当今公认的技术领域的高级制造工具，尤其是在微制造领域。应用喷墨技术可将所需材料喷洒到需要的地方，经过后期处理后得到性能稳定的“喷墨”打印产品，为光电器件产品领域提供了更为先进的制备技术。为了能够更好地将喷墨打印用于各类功能薄膜的制备上，有必要对其工作原理进行了解，并结合建模和仿真研究喷墨过程的动态特性。在本书中，诸位作者均具有深厚的相关研究背景，并参考了大量的期刊论文、会议论文集资料，讲述了喷墨打印技术在各个领域的最新应用进展。

喷墨技术是涉及流体力学、电学、材料学、物理学等众多学科的综合技术。本书介绍了喷墨打印微制造技术的概况、热喷墨及后期处理技术，并附有理论和模型解释，以及喷墨打印技术在各个领域的应用，为研究人员在微制造技术方面出现的具有挑战性问题的解决提供良好的参考。这将吸引从事微电子加工工程、机械工程、化学工程等相关的微电路、燃料电池、光电器件等专业科研人员。本书也可以用作教材或者作为参考学习喷墨打印微制造的基本原理、微制造技术、模型和理论解释、喷墨打印在太阳能电池和电路板设计等方面的应用实例，且书中附有生动的插图模型和原理。期望本书的出版对国内相关领域的发展有所帮助。如果能做到这一点，译者们的将非常欣慰和受鼓舞。

本书由北京工业大学汪浩老师（第1~11章）和天津师范大学孙玉绣老师（第12~21章）共同翻译完成，全书由汪浩老师统稿，秦茜、白彦、王彬、张健、盛术楠、陈亚、王志哲、吕修亮、邓思旭、王先明、张欣、吴春卉、赵博文、田晓萌、沈强、傅丛丛、郭瑞梅、杨帆也参与了本书部分内容的翻译工作。机械工业出版社顾谦老师为本书的翻译、编辑、加工、出版付出了辛勤的劳动，在此深表谢意。由于时间仓促以及译者的知识面有限，译文中难免有疏漏或欠妥之处，恳请读者批评指正。

译者

作者名单

V. Auzelyte

Microsystems Laboratory
Ecole Polytechnique Federale de
Lausanne (EPFL)
1015 Lausanne
Switzerland

Man-In Baek

LG Electronics Inc. PRI.
19-1 Cheongho-ri
Jinwi-myeon Pyeongtaek-si
Gyeonggi-do 451-713
South Korea

Kenneth A. Brakke

Susquehanna University
Mathematics Department
514 University Avenue
Selinsgrove, PA 17870-1164
USA

J. Brugger

Microsystems Laboratory
Ecole Polytechnique Federale de
Lausanne (EPFL)
1015 Lausanne
Switzerland

Hanna Haverinen

University of Oulu
P.O. Box 4500
90014 Oulu
Finland

and

King Abdullah University of
Science and Technology (KAUST)
Materials Science and
Engineering, Electrical
Engineering
Solar and Photovoltaics
Engineering Research Center
Thuwal 23955-6900
Kingdom of Saudi Arabia

Maikel F.A.M. van Hest

National Center for Photovoltaics
National Renewable Energy
Laboratory
1617 Cole Boulevard
Golden, CO 80401-3393
USA

Michael Hong

LG Electronics Inc. PRI.
19-1 Cheongho-ri
Jinwi-myeon Pyeongtaek-si
Gyeonggi-do 451-713
South Korea

Ghassan E. Jabbour

University of Oulu
P.O. Box 4500
90014 Oulu
Finland

and

Arizona State University
School of Mechanical, Aerospace,
Chemical and Materials
Engineering
7700 South River Parkway
Tempe, AZ 85284
USA

and

Arizona State University
Advanced Photovoltaics Center
7700 South River Parkway
Tempe, AZ 85284
USA

and

King Abdullah University of
Science and Technology (KAUST)
Materials Science and
Engineering, Electrical
Engineering
Solar and Photovoltaics
Engineering Research Center
Thuwal 23955-6900
Kingdom of Saudi Arabia

Park Jang-Ung

UNIST (Ulsan National Institute
of Science and Technology)
School of Nano-Bioscience and
Chemical Engineering
School of Mechanical and
Advanced Materials Engineering
100 Banyeon-ri, Eonyang-eup
Ulju-gun
689-798 Ulsan
South Korea

Alexander Kamyshny

The Hebrew University of
Jerusalem
Institute of Chemistry
Casali Institute of Applied
Chemistry
Edmond Safra Campus
Givat-Ram
Jerusalem 91904
Israel

Hans Kuerten

Eindhoven University of
Technology
Department of Mechanical
Engineering
Den Dolech 2
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
The Netherlands

Kye-Si Kwon

Soonchunhyang University
Department of Mechanical
Engineering
646, Eupnae-ri, Shinchang-myeon
Asan-si, Chungcheongnam-do
336-745
South Korea

Shlomo Magdassi

The Hebrew University of
Jerusalem
Institute of Chemistry
Casali Institute of Applied
Chemistry
Edmond Safra Campus,
Givat-Ram
Jerusalem 91904
Israel

Jooho Moon

Department of Materials Science
and Engineering
Yonsei University
50 Yonsei-ro Seodaemun-gu
Seoul, 120-724
Korea

Naoki Morita

Fuji Xerox Co., Ltd.
Marking Technology Laboratory
2274 Hongo
Ebina, 243-0494
Japan

Aoife Morrin

Dublin City University
School of Chemical Sciences
National Centre for Sensor
Research
Collins Avenue
Dublin 9
Ireland

K. Pataky

Microsystems Laboratory
Ecole Polytechnique Federale de
Lausanne (EPFL)
1015 Lausanne
Switzerland

Jolke Perelaer

Friedrich-Schiller-University Jena
Laboratory of Organic and
Macromolecular Chemistry
(IOMC)
Humboldtstraße 10
D-07743 Jena
Germany

Heather A.S. Platt

National Center for Photovoltaics
National Renewable Energy
Laboratory
1617 Cole Boulevard
Golden, CO 80401-3393
USA

John A. Rogers

University of Illinois at
Urbana-Champaign
Department of Materials Science
and Engineering
Department of Chemistry
Department of Mechanical
Science and Engineering
1304 W. Green Street
61801 Urbana
USA

Ulrich S. Schubert

Friedrich-Schiller-University Jena
Laboratory of Organic and
Macromolecular Chemistry
(IOMC)
Humboldtstraße 10
D-07743 Jena
Germany

Dong-Youn Shin

Pukyong National University
Department Printing and
Information Engineering
San 100, Yongdang-dong
Nam-gu
Busan, 608-739
South Korea

Daniel Siregar

Eindhoven University of
Technology
Department of Mechanical
Engineering
Den Dolech 2
P.O. Box 513
5600 MB Eindhoven
The Netherlands

Patrick J. Smith

The University of Sheffield
Department of Mechanical
Engineering
Kroto Research Institute
Broad Lane, Sheffield
S3 7HQ
UK

Keunhyu Song

Department of Materials Science
and Engineering
Yonsei University
50 Yonsei-ro Seodaemun-gu
Seoul, 120-724
Korea

Jonathan Stringer

The University of Sheffield
Department of Mechanical
Engineering
Kroto Research Institute
Broad Lane, Sheffield
S3 7HQ
UK

Vivek Subramanian

University of California Berkeley
Department of Electrical
Engineering and Computer
Sciences
Berkeley, CA 94720-1770
USA

Thomas Sutter

Dow Electronic Materials
455 Forest Street
Marlborough, MA 01752
USA

Anke Teichler

Friedrich-Schiller-University Jena
Laboratory of Organic and
Macromolecular Chemistry
(IOMC)
Humboldtstraße 10
D-07743 Jena
Germany

David Wallace

Vice President MicroFab
Technologies, Inc.
1104 Summit Ave. ste 110
Plano
TX 75074
USA

Herman Wijshoff

Océ Technologies B.V.
P.O. Box 101
5900 MA Venlo
The Netherlands

目 录

译者序

作者名单

第 1 章 喷墨微制造技术综述	1
1.1 简介	1
1.2 喷墨技术	1
1.2.1 连续式 (CIJ) 喷墨打印技术	1
1.2.2 按需式 (DOD) 喷墨打印技术	2
1.3 流量要求	3
1.4 图案形成: 流体/基板相互作用	4
1.5 微制造	5
1.5.1 简介	5
1.5.2 微制造的局限与机遇	6
1.5.3 喷墨打印技术在微制造中的优势	7
1.6 喷墨打印技术在微制造中应用的举例分析	8
1.6.1 化学传感器	8
1.6.2 光微机电系统器件	9
1.6.3 生物 MEMS 器件	10
1.6.4 装配和组装	11
1.7 小结	12
致谢	12
参考文献	12
第 2 章 应用图案化喷墨打印技术进行材料组合筛选	16
2.1 简介	16
2.2 喷墨打印——从明确的点到均匀的面	17
2.3 喷墨打印的薄膜族群	21
2.4 有机太阳能电池组合模板材料	24
2.5 小结与展望	30
参考文献	30
第 3 章 热喷墨技术	35
3.1 热喷墨技术的发展史	35
3.2 喷墨打印机与电子影印打印机的市场前景	36
3.3 各种热喷墨打印头的结构	37

3.4 热喷墨技术快速沸腾原理的研究	38
3.5 热喷墨技术喷绘机理	40
3.6 热喷墨 (TIJ) 的基本喷射行为	41
3.6.1 输入能量的特点	41
3.6.2 频率特性	42
3.6.3 温度的影响	42
3.7 模拟分析热喷墨行为	43
3.7.1 基于有限元方法的圆柱热传导计算 (有限元分析软件: Ansys)	43
3.7.2 基于有限微分法的射流自由边界计算 (软件: Flow3D)	43
3.8 热喷墨技术可靠性问题	44
3.9 热喷墨技术现状和展望	45
参考文献	46
第4章 高分辨率电流体动力喷墨	48
4.1 简介	48
4.2 打印系统	48
4.3 喷射运动控制	49
4.4 按需打印模式	50
4.5 多用途喷墨材料和分辨率	52
4.6 在电子和生物领域的应用	54
4.7 高分辨率打印过程中的电荷	58
参考文献	59
第5章 压电喷墨中的串扰	61
5.1 简介	61
5.2 电串扰	61
5.3 直接串扰	61
5.4 压力诱导串扰	64
5.5 声学串扰	66
5.6 打印头共振	68
5.7 残余振动	70
参考文献	71
第6章 打印行为模式	73
6.1 简介	73
6.1.1 液滴和最终液滴半径的影响	73
6.1.2 室温打印液滴蒸发	75
6.1.3 墨滴、线、薄膜的形态控制	76
6.2 小结	79
参考文献	80

第7章 喷墨打印液滴干燥	82
7.1 简介	82
7.2 液滴干燥建模	82
7.2.1 流体模型	83
7.2.2 润滑近似	84
7.2.3 溶质浓度	85
7.2.4 蒸发速度	86
7.2.5 数值算法	87
7.3 小结	87
7.3.1 液滴形状演变	88
7.3.2 薄膜层厚	88
7.3.3 扩散影响	90
致谢	91
参考文献	91
第8章 用于制备塑料电子产品的无机墨水的后打印流程	93
8.1 简介	93
8.1.1 喷墨打印	93
8.1.2 印制电子产品	93
8.2 喷墨打印和金属墨水后打印流程	94
8.2.1 金属选料	94
8.2.2 后打印流程转化为无机先驱墨水	96
8.2.3 传统烧结技术	97
8.2.4 替代和选择性烧结方法	97
8.2.5 室温烧结	99
8.3 小结与展望	101
致谢	102
参考文献	102
第9章 视觉监控	106
9.1 简介	106
9.2 测量设置	106
9.3 图像处理	108
9.4 喷墨速度测量	112
9.5 喷头标准化和状态监测	116
9.6 半月板运动测量及其应用	118
参考文献	120
第10章 声学监测	121
10.1 简介	121

10.2 自传感	121
10.3 测量原理	121
10.4 液体形成、补充和润湿	125
10.5 污垢	127
10.6 气泡	128
10.7 打印头控制	131
参考文献	132
第 11 章 喷射性能均衡	134
11.1 液滴体积动态均衡	134
11.1.1 液滴观测组件	135
11.1.2 通过体积控制均衡	135
11.1.3 液滴体积测量和均衡过程	136
11.1.4 速度均衡	138
11.1.5 液体动态均衡方法中的问题	139
11.2 固着液滴的液滴体积均衡	141
11.2.1 均衡液滴体积的固着液滴测量	141
11.2.2 固着液滴测量和均衡过程结果	142
11.2.3 固着液滴测量和均衡过程的有效性	142
11.2.4 采用透光率的液滴体积均衡过程	144
11.2.5 采用透光率的液滴体积均衡过程结果	145
补充书目	146
第 12 章 喷墨打印墨水配方	147
12.1 简介	147
12.2 墨水配方	148
12.2.1 功能材料	149
12.2.2 溶剂	150
12.2.3 热熔（相变）墨水	151
12.2.4 紫外荧光墨水	151
12.3 墨水参数和添加剂	152
12.3.1 流变学控制	152
12.3.2 表面张力调节	152
12.3.3 电解质和 pH 值	153
12.3.4 发泡和消泡	153
12.3.5 湿润剂	154
12.3.6 粘接剂	154
12.3.7 杀菌剂	154
12.3.8 喷墨墨水配方实例	154
12.4 喷射性能	155
12.4.1 液滴形成	155

12.4.2 墨水延迟	156
12.4.3 可恢复性	156
12.4.4 墨水供应	157
12.5 墨水与基板之间的作用	157
12.6 非图像应用	158
12.7 小结	159
参考文献	159
第 13 章 喷墨打印中颜色过滤器制造的问题	162
13.1 简介	162
13.2 背景介绍	162
13.3 打印技术的比较	165
13.4 液滴体积改变的印制带	169
13.5 亚像素填充表面设计能量条件	174
13.6 其他技术问题	181
13.7 小结	182
参考文献	182
第 14 章 喷墨打印在高密度像素 RGB 杂化量子点 LED 中的应用	185
14.1 简介	185
14.2 背景	186
14.3 试验工序与结果	188
14.3.1 液滴形成的作用	188
14.3.2 原子力显微镜	189
14.3.3 电致发光	193
14.4 喷墨打印高密度的 RGB 像素矩阵	195
14.5 小结	200
致谢	200
参考文献	200
补充书目	202
第 15 章 喷墨打印金属氧化物薄膜晶体管	203
15.1 简介	203
15.2 金属氧化物半导体材料	203
15.3 喷墨打印相关问题	205
15.3.1 墨水打印适印性	205
15.3.2 基板预热温度影响	206
15.4 退火过程中液相到固相的转化	210
15.5 全氧化物无定形晶体管	214
15.6 小结	216
参考文献	217

第 16 章 喷墨打印制备印制电路板	219
16.1 简介	219
16.2 传统打印制备印制电路板流程	219
16.3 喷墨打印制备印制电路板的难点	221
16.4 图形标记过程	222
16.4.1 成本对比	223
16.4.2 图形打印材料	224
16.5 内层铜电路图案结构	224
16.5.1 铜蚀刻抗蚀剂材料	225
16.5.2 基板修饰	226
16.6 铜耐电镀抗蚀剂	227
16.7 喷墨打印实现废物减少	229
16.8 阻焊层打印	229
16.9 金属墨水	233
16.10 PCB 制造的理论印制举例	234
16.11 数字打印替代喷墨制造	235
16.12 在 PCB 上喷墨打印的未来应用	235
参考文献	236
第 17 章 光伏器件	238
17.1 简介	238
17.2 器件结构	239
17.3 小面积和大面积打印光伏器件	242
17.4 商业喷墨打印制备光伏产品	246
17.5 小结与展望	248
参考文献	249
第 18 章 喷墨打印电化学传感器	252
18.1 简介	252
18.2 喷墨打印传感器制造	254
18.3 喷墨打印传感器组件	255
18.3.1 基板	255
18.3.2 操作跟踪	256
18.3.3 传感器材料	256
18.3.4 生物分子	260
18.4 喷墨打印传感器的应用	261
18.5 未来商业计划	263
缩略语	264
参考文献	264

第 19 章 射频识别标签天线	267
19.1 简介	267
19.1.1 RFID 简介	267
19.1.2 打印 RFID 天线产品的应用	270
19.2 打印天线	272
19.2.1 HF 标签天线要素	272
19.2.2 UHF 标签天线要素	273
19.2.3 天线打印应用	274
19.2.4 打印天线的材料	275
19.3 打印天线的现状和展望	279
参考文献	279
第 20 章 喷墨打印 MEMS	281
20.1 简介	281
20.2 光刻和蚀刻	281
20.2.1 光刻	281
20.2.2 蚀刻	282
20.3 直接材料沉积	282
20.4 光学 MEMS	285
20.5 MEMS 封装	288
20.6 功能化和新颖应用	289
20.7 小结	291
参考文献	291
第 21 章 基于无机纳米粒子对基板和连接器喷墨打印在印制电路方面的应用 ...	295
21.1 简介	295
21.2 基板与连接器的金属离子喷墨打印	296
21.2.1 基板与连接器喷墨打印在微电子领域的应用	296
21.3 高分辨率喷墨打印	299
21.3.1 表面润湿和墨水修饰	299
21.3.2 减小印制液滴直径	300
21.3.3 物理表面处理	304
21.3.4 喷墨打印的离子凝胶	305
21.4 小结与展望	307
致谢	308
参考文献	308

第 1 章 喷墨微制造技术综述

David Wallace

1.1 简介

在过去的十年里，喷墨技术已作为主要的打印技术在家庭以及小型办公室/家庭办公室（SOHO）中占有举足轻重的地位，并且该技术已为大众所熟知。并且，在制造业领域，尤其是微制造业，喷墨打印技术已经作为高效的工具发挥着重要作用^[1]。作为能更加详细地讨论和介绍后续内容的引言部分，本章将简要地介绍喷墨技术的背景；讨论必要流量和图案形成原理；讨论微制造的特点及喷墨作为工具的潜力；讨论喷墨技术应用领域的广度，其中包括一些显著的举例；以及讨论该技术存在的问题、挑战和将来的潜在应用。

1.2 喷墨技术

喷墨技术不是一个单一的技术，而是具有不同技术的集成，这些技术拥有类似的功能：精确地产生自由运动的流体液滴。精确指的是液体的体积、液体产生的时间、液体运动的速度以及运动轨迹的方向。根据施加的特定技术，液体产生的直径范围、速度范围、频率范围以及精确度都将相当大地改变。关于不同的喷墨技术以及它们之间的关联的介绍已经超出本章的范围，下面只是一个简单的阐述，喷墨技术的物理^[2,3]以及实际应用^[4]的全面综述可供感兴趣的读者进一步仔细了解。

1.2.1 连续式（CIJ）喷墨打印技术

从喷嘴中流出的液体形成相同大小的液滴的现象最早在 1833 年被 Savart^[5]发现，并且非黏性射流和黏性射流情况下，分别由 Lord Rayleigh^[6,7]和 Weber^[8]用数学方法进行了描述。在连续喷墨模式技术里，液体在压力驱动下通过一个直径通常为 $50 \sim 80 \mu\text{m}$ 的孔洞，并且在表面张力的作用下分裂成均匀的液滴，这一过程通过直径扰动^[9,10]或表面张力扰动^[11]的放大来实现。压电驱动机被用做驱动直径扰动，而微型加热器是用做驱动表面张力扰动^[12]。从喷嘴中脱落的一滴油墨在可变电场的作用下，获得了电子。在静电场下，这些带电的液滴直接落在基板的指定位置，即捕捉器或几个指定位置之一的基板上^[13]。

由于液滴是连续产生的，轨迹根据施加电荷量也是可变的，因此这种系统一般认为是“连续的”。CIJ 打印系统中产生的墨滴一般都比产生墨滴的孔洞直径大两倍，这限制了 CIJ 在微制造业中的应用。对于 CIJ 打印系统，墨滴产生的速率一般在 $80 \sim 100\text{kHz}$ ，频率高于 1MHz 的系统还未产业化^[14]。在该系统中，墨滴系统最小可达 $20\mu\text{m}$ ，但是一般情况下，都在 $150\mu\text{m}$ 左右。

现在，CIJ 打印系统广泛应用在食品和药物标签领域。它拥有高产量的能力，最适合在可重复使用的领域应用。多色的（多流体）CIJ 打印系统不常见，但是两色系统是常用的。CIJ 打印系统需要未经使用的墨滴来再循环或浪费，另一个限制就是 CIJ 打印系统在微制造领域的使用，目前，CIJ 打印系统应用包括麻省理工学院（MIT）3D 打印快速成型技术^[15]、金属喷涂技术^[16]以及医疗诊断测试条的生产^[17]。

图 1.1 给出了连续式喷墨打印机的原理以及在 20kHz 下喷出的水滴分裂成 $120\mu\text{m}$ 液滴的照片。

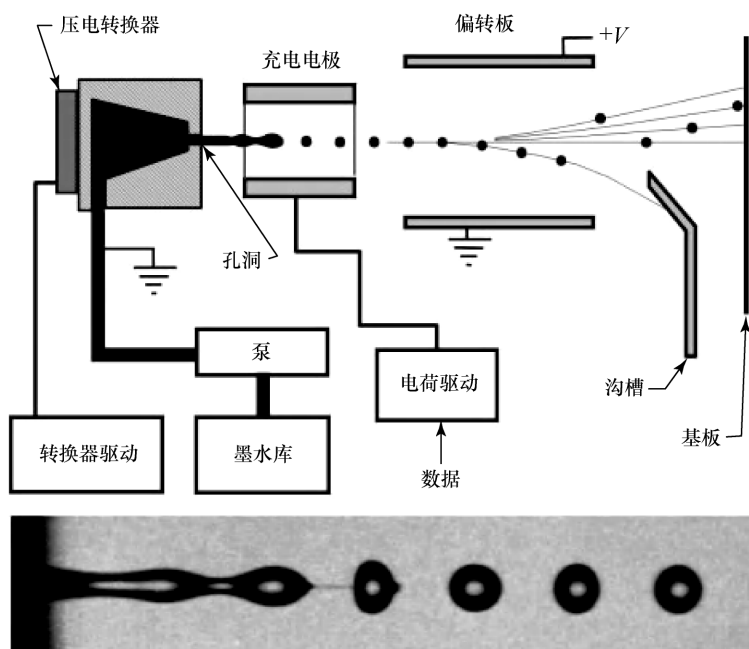


图 1.1 连续式喷墨打印机的原理以及在 20kHz 下喷出的水滴分裂成 $120\mu\text{m}$ 液滴的照片

1.2.2 按需式（DOD）喷墨打印技术

在按需式喷墨打印技术中，大气压力下产生气泡的一个压电转换器或加热的

电阻^[18]，在流体中产生压力/速度波，这些波在孔洞^[19-21]或自由面^[22]中传播产生液滴。因为液滴是根据需要来产生的，因此，这类系统被认定为按需式（drop-on-demand）或者需给式（demand mode）。按需式系统一般比连续式系统要简单得多。另一方面，按需式液滴的产生，相比连续模式，需要转换器提供2~3倍的能量产生液滴。在印制应用中，多个墨嘴满足产量需求的驱动以及转换器能量设备的限制，促使存在许多按需式打印头阵列的设计^[23-26]。

按需式喷墨打印系统最初用在桌面打印上，现在成为了低端打印市场的主流（如 HP's DeskJets、Cannon's Bubble Jets 以及 Epson's Stylus）。按需式打印系统没有流体循环设备，这比连续模式要更加直接。几乎所有本书讨论的内容都是由按需式系统获得的。图 1.2 简要说明了按需式系统，以及在 4kHz 下形成的有机溶剂液滴的示意图。

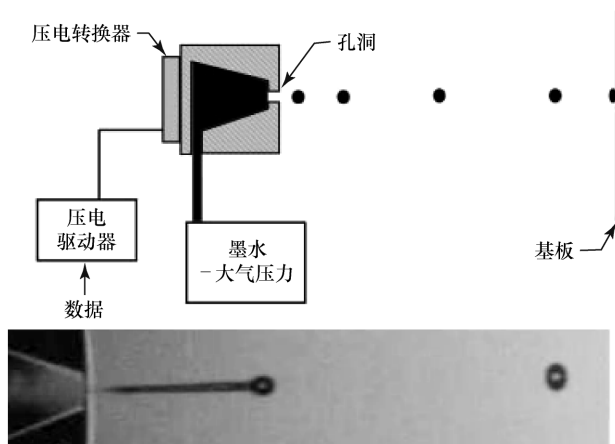


图 1.2 按需式系统以及在 4kHz 下形成的有机溶剂液滴示意图

1.3 流量要求

按需式喷墨流体分散液的性能要求是黏度小于 $40\text{cP}^{\ominus}$ ，表面张力大于 $20\text{dyn/cm}^{\ominus}$ 。过低的黏度经常导致卫星图（本来一个液滴的地方最终形成多个液滴）的形成，较低的阻尼振荡，限制了高工作频率的使用。如果流体被加热或冷却，其关键性能体现在墨嘴的工作温度上，与室温无关。高黏度在流体运输过程中是可行的，其前提条件是会产生压力差来限制由于流体在墨嘴堵塞造成的

$\ominus$ $1\text{cP} = 10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。——译者注

$\ominus$ 此处原书似有误，应为 dyn/cm^2 。 $1\text{dyn/cm}^2 = 0.1\text{Pa}$ 。——译者注

最大频率。对于高密度流体，如熔融金属^[27]（例如焊锡、锡、汞、铷和锂等），流体的性能应该转化成运动学值以便决定其是否可行。

牛顿行为并没有较高的要求，但是非牛顿效应是不利的。黏弹性行为导致重要的性能问题，通过增加流体的形变量，流体会不间断地产生液滴^[28]。

只要颗粒/团聚颗粒的大小及密度没有超出上述给出的流体性能参数，颗粒分散液，例如颜料油墨，是可以使用的。直径大于墨嘴直径 5% 的颗粒（例如细胞^[29]）将会至少导致一些液滴产生过程中的不稳定性，但是在低浓度时仍然可以使用。

流体和分散液的“窗口”可以用喷墨技术来分散，这主要通过加热、冷却、搅拌、擦拭、清除、稀释以及其他方法。然而，窗口会不可避免地变窄，这是由于墨嘴直径减小、频率增加以及喷头阵列的增加。

考虑到上述流体性能的限制，利用喷墨技术进行分散的流体多样性令人印象深刻。油墨本身代表一类宽泛的材料，染料和颜料水分散体是在传统印刷业中最常用的，挥发性的和低挥发性的溶剂油墨都普遍使用，就像紫外固化油墨。采用喷墨技术分散的其他材料在表 1.1 中已列出。

表 1.1 喷墨技术中用于沉积的材料

电子/光子材料	生物流体	有机溶剂	颗粒分散液	其他
液体金属	DNA	乙醇	颜料	溶胶 - 凝胶
助溶剂	核酸	酮类	细胞	热塑性
光刻胶	氨基酸	脂肪族化合物	乳胶颗粒	热固性
环氧树脂	细胞	芳烃化合物	金属	丙烯酸
聚氨酯	蛋白质	极性溶剂	聚四氟乙烯	显影剂
电活性	脂类		荧光粉	燃料
聚合物				
有机金属	有机物		磁性材料/硅酸盐	水溶液、添加剂、助剂

1.4 图案形成：流体/基板相互作用

喷墨技术除了可以应用在计量流体外，当用锉刀锉一口井或非润湿涂层区域，喷墨沉积过程也用在基板上形成材料的图案上。它们之间的相互作用，其中包括流体性能、喷墨参数（液滴大小、速率以及频率）、基板性能、打印网点（点每英寸[⊖]）以及打印顺序（交织、套印、液体顺序等），是在所有喷墨打印

⊖ 1 in = 0.0254 m。——译者注

系统和应用发展中多变量的优化。对于传统的纸张喷墨打印，纸张的孔隙以及油墨的低黏度是先前打印设备发展的主要挑战。油墨在纤维的迅速扩散最终导致网点面积扩大，降低了点的光学密度以及形成的不规则墨点减弱了图、线等的质量。油墨具备在各种纸张上进行高品质成像已经成为打印设备市场所接受的基础。

大部分关于喷墨技术的微纳应用是将溶液沉积在非孔隙的基板上，这类似于打印一个高射投影透明胶片。如果想要获得希望的分辨率，控制墨滴扩散是最基本的。相变油墨就是准确根据这一原理来研发的，因为它们接触以后就会很快固化。其中主要例子是，在微纳制造应用中，包括电子制造焊接^[30]以及自由形状的热塑性成型^[31]。对于相变材料来说，如果目标是限制扩散来获得相对于液滴面积最小的墨点，通过固化控制扩散的方式是有益的举措。然而，如果目标是沉积均匀的薄膜，固化引起的凸起是一个问题，而不是一个有益的特点。

许多有机液体，例如异丙醇、丙酮以及酮类，都有低黏度、低接触角/表面张力以及易挥发等特点。它们润湿大部分表面的能力以及低黏度使溶液快速扩散。由于相变材料扩散难，这对应用来说是一个优点也可能是一个问题。如果试图用有机金属油墨写一个小的导电线条，或由发光聚合物显示，这绝对就是一个问题了。在很多地方，比如平板显示器中普遍存在的井格这种表面特征提供一个隔膜阻止扩散，从而帮助固定液滴的大小。其他情况中，一些表面处理，比如等离子体清洗或非润湿性的涂布，这都可以用来控制扩散^[32]。

溶液的挥发可以导致出现操作问题，并且墨嘴处油墨干燥是在办公打印机中最常出现的问题。另外，挥发可以导致基板上固体物分布不均^[33]。出现这些问题的溶液是多种多样的：基板的活性、固体与基板的价键结合、低挥发的助剂、紫外或热交联等。

完成一个简单图案或图片只需要选择像素大小以及间距，用喷墨打印填充这些像素，随后评估这种用传统打印机打印的图片。然而，即使最低廉的喷墨打印机依然拥有复杂的打印模式来提高打印质量。墨点的行交织一起隐藏有单个喷嘴连贯出现的错误，为了不在湿的状态下渗出来打印颜色，在一个点上要有多个步骤来增加颜色的饱和度，并且对于高质量打印，工作频率要降低。所有这些甚至更多的方法，在打印微制造中得到应用。

1.5 微制造

1.5.1 简介

当今的微制造由微机电系统（MEMS）技术演化来的，这种系统最早出现在

20 世纪 80 年代,目标是集成由电路组成的机电传感器和驱动器。通过硅微机械加工以及金属和氧化物沉积在硅基集成电路的加工技术,非常小尺度的机电传感器和驱动器可以在低消耗、高容量的条件下加工而成^[34,35]。另外,这些 MEMS 器件都比较强健的而且比起大的传统器件要可靠得多。它们已经应用在电动气囊中,并且现在在手机、计算机、照相机、高尔夫球俱乐部、滑冰以及视频游戏中可见。MEMS 的压力传感器在近十年已经被广泛应用,首先在电动车、飞机、过程控制设备以及生物传感器中出现。

在很多应用中,高度集成的集成电路的益处是显而易见的。MEMS 加速计和压力传感器的成功,伴随着向小尺度、低功耗、高容量产品的驱动,导致有关微系统加工应用技术以及技术性应用的爆发。光发射器、探测器以及继电器的扩大导致微光机电系统(MOEMS)的形成^[36]。其中的例子包括电视和投影仪中微镜器件以及固态激光器件,这促进了电信和数据信息工业的发展^[37]。生物功能的应用产生了生物微机电系统(Bio-MEMS)器件^[38]。及时诊断的芯片器件是可使用生物微机电系统产品的一种^[39,40],尽管很多应用正在被研发,包括可植入传感器(葡萄糖)^[41]以及经皮肤运输药物的微针形器件^[42]。最后,包括伴随热和压电驱动器的流体流动,许多喷墨打印头进入微系统器件的分类中,当分析者讲述 MEMS 工业数据时,喷墨打印机一直被采用^[43]。

许多包含在 MOEMS 中的光学器件没有机械功能,一般更恰当地分类为电光(EO)器件。每当分类的时候,其他上述提到的器件都有共同的问题。这说明在某个时间点,严格意义上用 MEMS 是非常困难的,因为它已经被扩大并延伸为微制造。在本章中,缩略语“MEMS”并不是严格的使用,而是泛指小型设备以及必须由微制造加工的系统。

1.5.2 微制造的局限与机遇

MEMS 器件的制造方法来源于硅基半导体工业生产,因而大多数制造方法都依赖于影印技术。影印技术非常适合于制造高特征密度、差异性较低的制备流程以及制备特征是大体积器件的制备。其中一个主要的代表就是动态随机存取存储器(DRAM),用可数的几道简单的工序就能生产出数以万计的具有相同特征的器件。MEMS 成功地构筑在了大型的微机电设备以及技术的基础上,并能通过有限的兼容的技术手段使制备特征多样化以形成一个“系统”。然而,影音技术和其他“类 IC”制备流程在可用材料方面受到了极大的限制。另外,技术和成本的限制也局限了制造一个 MEMS 器件过程中可制备的“层数”。

材料方面的局限性在传统的 MEMS 制造中可分为两大类:兼容性和成本。首先,材料必须与影印技术相互兼容,这就是说这些材料必须能耐受光敏覆盖材料本身、上料以及移除过程,并且材料大致上能与叠加的材料相互

兼容。诸如生物活性材料、化学活性材料或者光学活性材料（光发散材料和光吸收材料）等功能材料是非常难以或不可能应用于影印技术或其他“类IC”技术的。但正是这样一些材料能够使得一些新型集成的微型器件应用于药物、安全、通信等成为了可能。其中一些很有应用价值的材料由于太贵或者太稀有因而成本上不太可能用于现有的微电子器件的制造模板中，许多生物活性材料就属于此类情况。

最后，需要增加 MEMS 器件数量与影印技术或“类 IC”技术制备出的“层”的成本有着不可调和的矛盾。即使功能材料能多层相互兼容并且也不昂贵，然而每一层都有着不菲的成本开支（设备、劳力、场所、材料、生产、测试等）。因而 MEMS 器件每增加一个功能对于现有的制备方法来说都是增加了一份很大的成本。

1.5.3 喷墨打印技术在微制造中的优势

喷墨打印技术有许多能够克服以影印技术为基础的微制造过程中的局限性的优点。因为这种技术是一种添加技术，材料只被沉积在所想要的位置。因而应用稀有或者昂贵的材料可以纳入考虑。如果需要覆盖的区域相比于基板比较小（比如低特征密度），即使对于价格在中上水平的材料也能节省可观的成本。除了较少的材料使用带来的节省，添加法产生的废料很少或没有，所以这种方法更环保。相比来说，模板法浪费了大量的功能材料，再加上光敏覆盖材料（如果和功能材料不同）还有清洁溶液以及刻蚀溶液也会浪费不少。

因为喷墨打印技术是非接触式的，不同材料在沉积过程中的接触被消除了或大大降低了，这正是考虑沉积为昂贵的“层”的各种材料的先决条件。沉积还能在非平面的表面进行，从而避免了影印技术中所必要的平整工序。就是再脆弱或者敏感的表面如自由层（一种很薄的且无任何固体支撑的结构）也能进行喷墨打印，因为打印技术施加在表面上是沉积液滴滴落的较小的惯性力。活性层（传感器、光发射器、生物材料、化学反应材料等）也可以在不降低性能的前提下进行沉积。在同一地点反复多次沉积可以制备较厚的薄层，在特定地点的层状结构也可以在不加工整个基板的基础上进行制备。

最后，因为喷墨打印技术是受数控技术控制的，因而微制造中的影印技术制备覆盖材料所需的成本以及时间就被消除了。这样消除了成本投入也消除了组装设备的时间投入。喷墨打印技术在数控技术引导下能沉积于单色染料和芯片局域，并且能进行参数化建模，因而缩短了微制造所需的时间。

几个应用了喷墨打印技术进行微制造的例子将在下面进行深入讨论以揭示上述喷墨打印方法的特征以及问题。

1.6 喷墨打印技术在微制造中应用的举例分析

1.6.1 化学传感器

化学传感器在新型 MEMS 器件的发展和研究中是相当新颖和广泛的领域，这主要受爆炸、化学战、药物滥用、工业废气等对低成本传感器的需求的驱动。大部分传感器使用的都是电敏和光敏材料，或者表面容易吸附分子的材料。毫无疑问，大部分传感器材料是很“敏感”的，这意味着脆弱，以及不能通过光刻的形式完成。另外，因为它们是敏感材料，所以经常在制备的最后一步来完成，所以这些因素都促使微系统化学传感器努力探究使用喷墨打印技术。

化学抗性材料暴露在特定的吸附分子中时，阻抗会变化，这是在 MEMS 器件中最古老的和广泛使用的材料之一^[46]。最近的纳米材料和 MEMS 结构的发展已经扩大材料的种类以及传感器的结构^[47]。MEMS 抗性传感器中的一个例子是卡耐基梅隆大学在呼吸罩中检测易挥发有机气体^[48]。这种基本的传感器结构（见图 1.3a）是将一对圆周 250 μm 的螺旋电极放在一个直径为 350 μm 的 SU-8 井中。多种传感参照元件，一般包含多种传感材料，镶嵌在 2.65mm 的印模里，如图 1.3b 所示，这个印模包含所有需要的控制电路（见图 1.3c），其用来作为光学器件。

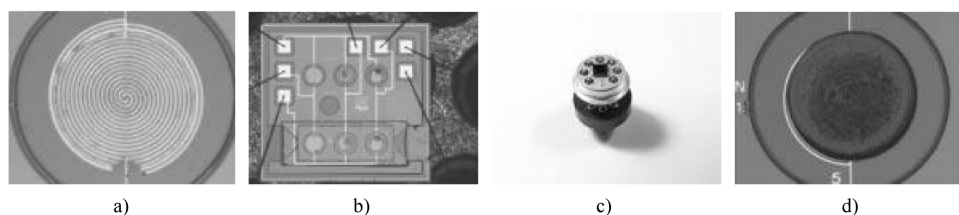


图 1.3 卡耐基梅隆大学的化学阻抗传感器（图片由卡耐基梅隆大学提供）

- a) 传感器元件结构展示出将一对圆周 250 μm 的螺旋电极放在一个直径为 350 μm 的 SU-8 井中
 b) 在一个 2.65mm 模具上的复合传感参照元件 c) TO-5 型封装传感器
 d) 传感器元件通过 225 名义 30pL 包含硫酸金纳米颗粒溶液的墨滴印制

硫醇金传感材料分散在载体液体中（5 ~ 10mg/mL），并打印在传感区域。尽管在图 1.3a 中是看不见的，30pL 的 15 个液滴通过喷墨打印打印在传感器上。图 1.3d 说明 30pL 的液滴通过喷墨打印在传感区域，形成了厚度为 1.5 μm 的薄膜。SU-8 沟槽包含起先分散的流体体积，这阻止其他湿润性液体的扩散。另外，流体从外部沟槽中去湿所以所有的颗粒都沉积在电极上。这种行为产生的结

果表明, 阻抗变化率 $< 10\%$ 。

传感器材料的分散不仅发生在单一的模具上, 还发生在包装之后。这有效地限制了传感材料沉积方法和添加配方方法, 并且需要印制被固定在产品夹具上的复合传感器, 除非夹具拥有高精度 (即昂贵), 否则需要一个数据驱动方法。如果使用接触模式方法, 产量就会被限制, 这主要是分散器对于每个分散需要垂直移动。

微系统结构的共振会检测到共振器件吸附特定分子后, 质量变化引起共振频率的变化。共振变化的检测可以通过微系统和集成电路的结合来完成。微系统加工技术可以生产低质量、高 Q 值的共振结构, 其允许探测极低浓度的特定吸附分子^[49]。

1.6.2 光微机电系统器件

光折射组件在 MEMS 中出现一系列的困难。折射透镜和波导特性是高度三维的, 具有高的空间分辨率 (位置、直径以及曲率), 是高度透过的。光衍射组件在 MEMS 器件中是经常使用的, 因为它们平行结构可以由传统 MEMS 加工。然而, 光折射比光衍射有更高的性能, 这使它们在微系统应用中是高度合适的。通过使用前驱体聚合物溶液, 这些溶液在沉积后就会交联, 这容易形成喷墨聚合物溶液 (溶液中没有溶剂)、固化、持久的透镜以及经受回流温度。

在 MEMS 里以晶圆级程度制备透镜在价格和产量方面都有有利的地方。图 1.4 显示了包含直径为 $125\mu\text{m}$ 的 SU-8 贴在相距聚合物镜头轴间距 $225\mu\text{m}$ 印制在柱上 (22 液滴, 每个 18pL) 的一部分砷化镓晶圆。对于垂直腔表面激光发射的发散角测量, 有没有透镜打印在 SU-8 上, 其表现发散角由 11° 降低到 4° 。为了满足光学性能的需求, 透镜和后续的加工过程必须不能降低垂直腔表面激光发射的性能, 尤其就阈值电压和输出功率来讲。前期测量过喷墨打印加工的透镜表明了性能参数上没有衰减^[50]。通过变化液滴的数量, 可以打印不同高度的透镜, 这可以在试验上非常快地决定透镜高度的优化值, 也可以用来在同一晶圆/器件上制备不同高度的透镜。

在 MEMS 中悬空的结构可以在牺牲层上加工, 然后将牺牲层随后除掉。使结构在空气 (真空) 中悬空。它们允许结构移动较大的变形量。这种结构是易脆的, 使得厚薄膜出现悬空结构是非常困难的。图 1.5 展示了直径 $100\mu\text{m}$ 的悬空结构, 有 $10\mu\text{m}$ 的宽度/长度支撑, 在其上面聚合物透镜沉积, 就没有断裂和变形。名义 50pL ($46\mu\text{m}$ 直径) 的液滴以 2m/s 的速度形成透镜, 冲击量大约为 $0.1\mu\text{N} \cdot \text{s}$ 。

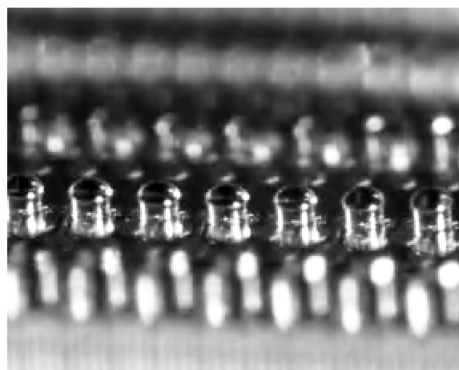


图 1.4 SU-8 柱高为 $100\mu\text{m}$ ，直径为 $125\mu\text{m}$ ，通过 VCSEL 置于砷化镓晶圆上。
这些柱在相距聚合物镜头轴间距 $225\mu\text{m}$ 处印制，每个柱 $22 \times 18\text{pL}$
的液滴（带有柱的晶圆由 Vixar 公司提供）

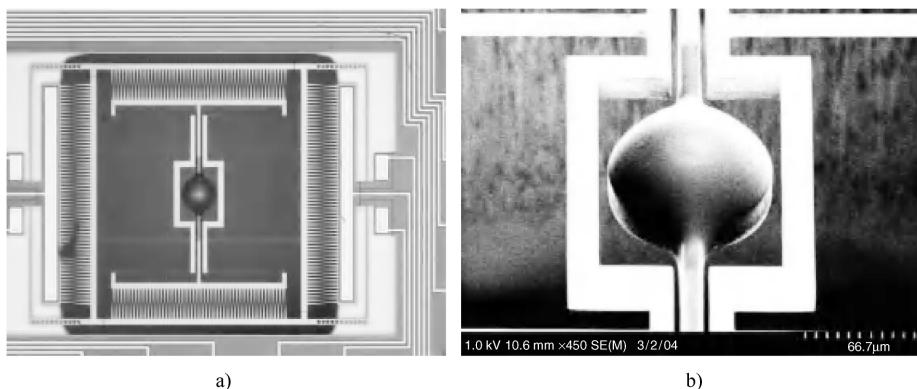


图 1.5 $100\mu\text{m}$ 悬空结构（摆动微反射），聚合物透镜沉积在 $10\mu\text{m}$ 的宽度/长度支撑物上

1.6.3 生物 MEMS 器件

移植在人体内的 MEMS 器件是潜力与挑战并存的。持续检查和生物功能的适应在有效检查和处理方法方面是非常有潜力的。然而可植入的 MEMS 器件必须考虑到生物兼容和生物污染的问题^[51]。肯塔基大学研制的微电极（见图 1.6）有 4 个 $20\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ 大小的电化学测量点用来测试大脑活性^[52]。所有的 4 个位置（见图 1.6）都通过喷墨打印涂覆谷氨酸氧化酶和戊二醛。因为酶的涂覆是薄而透明的，因此在图中是不可见的。目前，这种探针用来研究神经系统等疾病，

如帕金森症。将来这种器件的变体可以当作体内传感器，其可以检查和报告试验中大脑的功能变化，这与血压测量计和胰岛素注入是类似的。

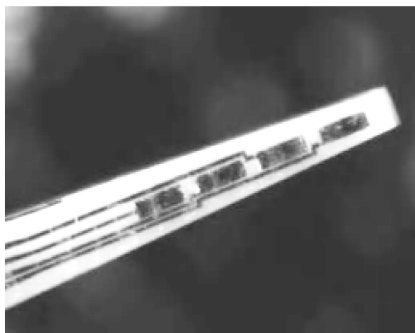


图 1.6 在陶瓷基板上有 4 个 $20\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ 大小的电化学测量点的可植入（大脑）微电极。4 个测量点被谷氨酸氧化酶和戊二醛包覆，通过喷墨打印涂覆
（图片由肯塔基大学微电极技术中心提供）

移植器件进行药物运输与可植入传感器一样，也引起人们非常大的兴趣，目前的研究包括糖尿病、癌症、心脏疾病和神经系统疾病的药物运输。最广泛使用的可植入药物运输器件是药物支架，用来在血管修复手术之后保持动脉血管打开。金属支架的复杂结构允许器件坍塌来通过试管运动，然后增大直径，锁定在需要的位置。为了阻止支架的过渡膨胀导致血管堵塞，将药物装入支架中。这就要求将药物放在支架的一边，长度为 $50 \sim 150\mu\text{m}$ 。一些公司用喷墨打印技术来实现这一过程^[54,55]。将来的药物在支架涂覆时可能包含多种药物或针对不同的位置来变化浓度，例如在容易堵塞的末端植入更多的药物。

1.6.4 装配和组装

组装 MEMS 器件存在挑战，要比对应的 IC 组装困难得多。其中的困难包括 MEMS 器件三维结构的特性、易脆结构、密封等。例如，三维电子连接就是单一 IC 柔性集成包含读写头的组装。图 1.7a 所示是 IC 俯视图以及柔性集成电路，图 1.7b 所示是侧面图。IC 在边缘界面处拥有 $80\mu\text{m}$ 电连接线。通过喷墨技术分散钼焊锡，部分回流到拐角处^[56]。

绝大部分打印电路成果主要关注低消耗、高容量的宏观器件，比如射频天线^[57]。然而，喷墨技术在导电、介电、电阻、电容器、绝缘体、天线、有机晶体管、电池、燃料电池以及其他功能器件中的应用已经被阐明，其可能对 MEMS 加工和封存也有着重要的应用价值。

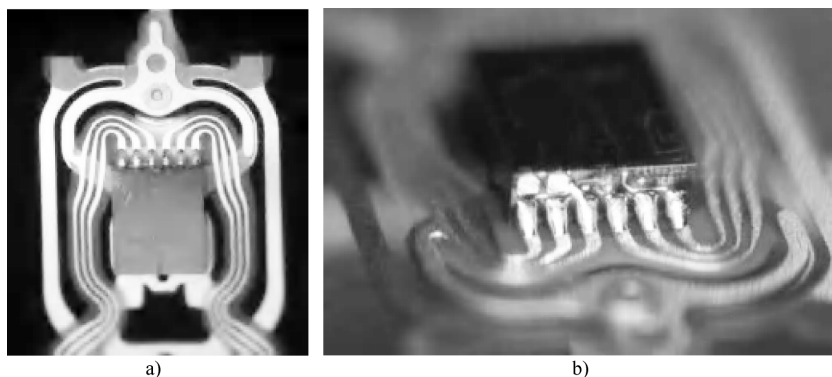


图 1.7 a) 单一条件 IC 俯视图以及磁盘驱动器读出头集成柔性电路；
侧面图显示 IC 在边缘界面处拥有 $80\mu\text{m}$ 电连接线，并与柔性电路连接（ $60\mu\text{m}$ 轮廓）。
进行焊锡，部分流回由 IC 形成的拐角并且弯曲，采用压电需求模式的
喷墨技术来提供熔融焊锡液滴

1.7 小结

本章讲述了喷墨打印技术，包含其在多个微制造领域的应用。由于喷墨打印技术的非接触性、数字驱动的特点，喷墨方法有潜力扩大微制造器件的功能范围。这些相同的特点最终达到了低消耗和环境友好的目的。

致 谢

作者感谢如下几位有价值的贡献：Donald Hayes、Ting Chen、Mike Boldman、Virang Shah、David Silva、Bogdan Antohe、Royall Cox、Rick Hoenigman、Lee Weiss、Peter Huettl 和 Pooja Talauliker。

参 考 文 献

1. (2008) Proceedings, IS&T's DF06, the International Conference on Digital Fabrication Technologies, Society for Imaging Science and Technology, Pittsburgh, PA.
2. Wijshoff, H. (2010) The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Phys. Rep.*, **49**, 77–177.
3. Eggers, J. (1997) Non-linear dynamics and breakup of free-surface flows. *Rev. Mod. Phys.*, **69** (3), 865–930.
4. Lee, E.R. (2003) *Microdrop Generation*, CRC Press, New York.
5. Savart, F. (1833) Memoire sur la constitution des veines liquides lancees par des orifices circulaires en mince paroi. *Ann. Chim. Phys.*, **53**, 337–386.
6. Rayleigh, J.W.S. (1879) On the instability of jets. *Proc. Lond. Math. Soc.*, **10** (4), 4–13.
7. Rayleigh, J.W.S. (1879) On the capillary phenomena of jets. *Proc. R. Soc.*, **29**, 71.

8. Weber, C. (1931) Zum zerfall eines flüssigkeitsstrahles. *Z. Angew. Math. Mech.*, **11** (136), 11.
9. Chaudhary, K.C., Redekopp, I.G., and Maxworthy, T. (1979) The non-linear capillary instability of a liquid jet. *J. Fluid Mech.*, **96** (II), 257–312.
10. Pimbley, W.T. (1984) Drop formation from a liquid jet: a linear one-dimensional analysis considered as a boundary value problem. *IBM J. Res. Dev.*, **29**, 148–156.
11. Mashayek, F. and Ashgriz, N. (1995) Nonlinear instability of liquid jets with thermocapillarity. *J. Fluid Mech.*, **283**, 97.
12. Barbet, B., Atten, P., and Soucemarianadin, A. (1997) Capillary instability of a jet induced by surface tension modulations. Proceedings of IS&T's NIP13, Society for Imaging Science and Technology, Springfield, VA, p. 604.
13. Filmore, G.L., Buehner, W.L., and West, D.L. (1984) Drop Charging and deflection in an electrostatic ink jet printer. *IBM J. Res. Dev.*, **21**, 37–47.
14. Hertz, H. and Simonsson, S.I. (1966) Modulation by electrostatic dispersion. US Patent 3, 416, 153.
15. Yoo, J., Cima, M., Sachs, E., and Suresh, S. (1995) Fabrication and microstructural control of advanced ceramic components by three dimensional printing. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16** (5), 755–762.
16. Muntz, E.P., Orme, M., Pham-Van-Diep, G., and Godin, R. (1997) An analysis of precision, fly-through solder jet printing for DCA components. Proceedings, ISHM '97, Society for Imaging Science and Technology, Philadelphia, PA, pp. 671–680.
17. Hayes, D.J., Wallace, D.B., VerLee, D., and Houseman, K. (1989) Apparatus and process for reagent fluid dispensing and printing. US Patent 4, 877, 745.
18. Aden, J.S., Bohorquez, J.H., Collins, D.M., Crook, M.D., Garcia, A., and Hess, U.E. (1994) The third generation hp thermal inkjet printhead. *Hewlett-Packard J.*, **45** (1), 41–45.
19. Bogoy, D.B. and Talke, F.E. (1984) Experimental and theoretical study of wave propagation phenomena in drop-on-demand ink jet devices. *IBM J. Res. Dev.*, **29**, 314–321.
20. Dijkman, J.F. (1984) Hydrodynamics of small tubular pumps. *J. Fluid Mech.*, **139**, 173–191.
21. Adams, R.L. and Roy, J. (1986) A one dimensional numerical model of a drop-on-demand ink jet. *J. Appl. Mech.*, **53**, 193–197.
22. Elrod, S.A., Hadimioglu, B., Khuri-Yakub, B.T., Rawson, E.G., Richley, E., and Quate, C.F. (1989) Nozzleless droplet formation with focused acoustic beams. *J. Appl. Phys.*, **65** (9), 3441–3447.
23. Pies, J.R., Wallace, D.B., and Hayes, D.J. (1993) High density ink jet print head. US Patent 5, 235, 352.
24. Roy, J. and Moore, J.S. (1992) Drop-on-demand ink jet print head. US Patent 5, 087, 930.
25. Hoisington, P.A., Schaffer, R.R., and Fischbeck, K.H. (1989) Ink jet array. US Patent 4, 835, 554.
26. Usui, M. and Katakura, T. (1996) Actuator for an ink jet print head of the layered type with offset linear arrays of pressure generating chamber. US Patent 6, 033, 058.
27. Farrar, N.R., Brandt, D.C., Fomenkov, I.V., Ershov, A.I., Bowering, N.R., Partlo, W.N., Myers, D.W., Bykanov, A.N., Vaschenko, G.O., Khodykin, O.V., Hoffman, J.R., and Chrobak, C.P. (2009) EUV laser produced plasma source development. *Microelectron. Eng.*, **86**, 509–512.
28. De Gans, B.-J., Duineveld, P.C., and Schubert, U.S. (2004) Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments. *Adv. Mater.*, **16** (3), 203–213.
29. Rachel, E.S., Gough, J.E., and Derby, B. (2008) Delivery of human fibroblast cells by piezoelectric drop-on-demand inkjet printing. *Biomaterials*, **29**, 193–203.
30. Hayes, D.J., Wallace, D.B., Boldman, M.T., and Marusak, R.M. (1993) Picoliter solder droplet dispensing. *Microcircuits Electron. Packag.*, **16** (3), 173–180.
31. Z-Corporation <http://www.zcorp.com> (accessed October 1 2010).

32. Brennan, T.M. (1995) Method and apparatus for conducting an array of chemical reactions on a support surface. US Patent 5, 474, 796.
33. Deegan, R.D., Bakajin, O., DuPont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., and Witten, T.A. (1997) Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389**, 827–829.
34. Kuehnel, W. and Sherman, S. (1994) A surface micromachined silicon accelerometer with on-chip detection circuitry. *Sens. Actuators A*, **45** (1), 7–16.
35. Tseng, A., Tang, W.C., Lee, Y.C., and Allen, J.J. (2000) NSF 2000 workshop on manufacturing of micro-electro-mechanical systems. *J. Mater. Proc. Manuf. Sci.*, **8** (4), 292–360.
36. Liu, Y. (2002) Heterogeneous integration of OE arrays with Si electronics and microoptics. *IEEE Trans. Adv. Pack.*, **25**, 43–49.
37. Sampsell, J.B. (1993) An overview of Texas instruments digital micromirror device (dmd) and its application to projection displays. *Soc. Inf. Display Int. Symp. Digest Tech. Pap.*, **24**, 1012–1015.
38. James, C.D., Okandan, M., Galambos, P.C., and Seethambal, S.M. (2006) Surface micromachined dielectrophoretic gates for the front-end device of a biodection system; *J. Fluids Eng.*, **128** (1), 14–19.
39. Oosterbroek, E. and van den Berg, A. (eds.) (2003) *Lab-on-a-Chip: Miniaturized Systems for (Bio) Chemical Analysis and Synthesis*, 2nd edn, Elsevier Science.
40. Daw, R. and Finkelstein, J. (eds.) (2006) *Nat. Insight: Lab Chip*, **442** (7101).
41. Gough, D.A., Kumosa, L.S., Routh, T.L., Lin, J.T., and Lucisano, J.Y. (2010) Function of an implanted tissue glucose sensor for more than 1 year in animals. *Sci. Transl. Med.*, **2** (42), 53.
42. Kim, K. and Lee, J.-B. (2007) High aspect ratio tapered hollow metallic microneedle arrays with microfluidic interconnector. *Microsyst. Technol.*, **13** (3–4), 231–235.
43. Seto, S., Nakamura, H., Murata, M., and Morita, N. (2008) Thin film piezo inkjet print head having matrix nozzle arrangement using MEMS technology. Proceedings of the Pan-Pacific Imaging Conference '08, Tokyo, Imagine Society of Japan, pp. 52–55.
44. Elliott, D.J. (1989) *Integrated Circuit Fabrication Technology*, 2nd edn, McGraw-Hill, New York.
45. Jaeger, R.C. (2002) *Lithography, Introduction to Microelectronic Fabrication*, Prentice Hall.
46. Sakai, Y., Sadaoka, M., and Matsuguchi, M. (1996) Humidity sensors based on polymer thin films. *Sens. Actuators B*, **35**, 85–90.
47. Bochenkov, V.E. and Sergeev, G.B. (2007) Nanomaterials for sensors. *Russ. Chem. Rev.*, **76**, 1084–1093.
48. Fedder, G.K., Bedair, S.S., Garg, N., Greenblatt, J., Jin, R., Lambeth, D.N., Lazarus, N., Santhanam, S., Schultz, L., Snyder, J.L., Weiss, L.E., and Wu, J. (2008) Jetted nanoparticle chemical sensor circuits for respirator end-of-service-life detection. Abstract of the 12th International Meeting on Chemical Sensors, Columbus OH.
49. Brand, O. (2005) CMOS-based resonant sensors. Proceedings of the IEEE Sensors, Irvine, CA, pp. 129–132.
50. Hayes, D.J. and Chen, T. (2004) Next generation optoelectronic components enabled by direct write microprinting technology. *Proc. SPIE Def. Secur. Symp. (Orlando FL)*, **5435** (83), 83–90.
51. Park, H. and Park, K. (1996) Biocompatibility issues of implantable drug delivery systems. *Pharm. Res.*, **13** (12), 1770–1776.
52. Day, B.K., Pomerleau, F., Burmeister, J., Huettl, P.F., and Gerhardt, G.A. (2006) Microelectrode array studies of basal and potassium-evoked release of l-glutamate in the anesthetized rat brain. *J. Neurochem.*, **96** (6), 1626–1635.
53. Staples, M., Daniel, K., Cima, M.J., and Langer, R. (2006) Application of micro- and nano-electromechanical devices to drug delivery. *Pharm. Res.*, **23** (5), 847–863.
54. Tarcha, P.J., VerLee, D., Setesak, J., Hui, H.-W., Antohe, B.V., Radulescu, D., and Wallace, D. (2007) The application of ink-jet technology for the coating and

- loading of drug-eluting stents. *Ann. Biomed. Eng.*, **35** (10), 1791–1799.
55. Shekalim, A. and Shmulewitz, A. (2003) Stent coating device. US Patent 6, 645, 547.
56. Hayes, D.J. and Wallace, D.B. (1998) Solder jet printing: wafer bumping and CSP applications. *Chip Scale Rev.*, **2** (4), 75–80.
57. Garnota, D., Brazis, P., Kalyanasundaram, K., and Zhang, J. (2004) *Printed Organic and Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, New York.

第2章 应用图案化喷墨打印技术进行材料组合筛选

Anke Teichler、Jolke Perelaer 和 Ulrich S. Schubert

2.1 简介

在当今研究中,为了寻找用于光电器件性能最佳的新材料(包括 OLED(有机发光二极管)^[1,2], OPV(有机光伏器件)^[3,4], OTFT(有机薄膜晶体管)^[5,6]),新型化合物的合成与发展成为了其中一个重要问题。ITO(氧化铟锡)这样昂贵的原材料应该由聚合物这类有机化合物取代,这样才能实现环境友好的廉价绿色电子材料^[7,8]与器件学科发展。归功于聚合物的可溶性,聚合物可以在各种有机溶剂以及常压等简单的制备条件下进行合成^[9]。另外,聚合物另外一个重要的优点就是聚合物性能可以进行设计,来满足最终器件的最佳性能,例如在聚合物主链上添加侧链,可改善其溶解性和电子亲和性^[10,11]。

需要一种快速、简单的组合式方法来研究新材料的性能,它能够反映结构与性能的关系,并且最终能够提供最佳化合物的合成路线^[12-14]。因此,组合材料研究的一个最重要的问题就是以快速、可重复的方式进行薄膜的制备。另外,薄膜物理性能上的一些平行研究对于详细认知和探索新的结构性能关系也是非常必要的^[15]。自从喷墨打印技术开发应用于聚合物、共混聚合物和复合物薄膜制备,并且能够系统改变化学组成和薄膜厚度等参数,使得喷墨打印技术成为介于聚合物合成与固态性能评价之间的桥梁。

应用于光电器件的聚合物薄膜最常见的制备工艺是旋涂法^[16,17]。尽管旋涂法可以获得均匀和光滑的薄膜表面,但有一个缺点是材料利用率低,超过 99% 的材料将会被浪费。同时,化合物群体的制备相当复杂,并且需要很多样品单独分开一步一步地制备表示。使用喷墨打印技术制备均匀的薄膜只需要少量的溶液,因为只有在需要的地方以及使用者要求的地方进行喷涂。另外,打印完毕后,剩余的材料可以储存起来,避免了超过 99% 的浪费率,也就是说,喷墨打印技术具有 90% 以上的生产率(除非需要一些裁减)。同时,大量的薄膜可以采用喷墨打印制备,并且以组合的方式来刻画。需要材料少,并且重复性和过程可靠性也在增加。喷墨打印技术是非接触式加工技术,适合大量的基板而不需要昂贵的模板,因此,喷墨打印技术缩短了生产时间,同时也降低了生产消耗。然而,需要开发合适的墨水,来适应干燥特征,避免形成咖啡环(coffee-ring)

效应导致的干燥痕迹，最终形成均匀的干燥结构^[18]。

组合打印技术在生物学领域的应用，例如葡萄糖氧化酶功能图案的制备^[19]、薄膜药物中的蛋白质图案制备^[20-22]，已经被深入研究了。此外，喷墨打印技术已经应用于陶瓷^[23,24]、传感器^[25]等组合材料的研究中。由于具有半导体性能，因此非常有必要优化共轭聚合物，来满足有机传导聚合中的应用。因此，本章主要探讨采用高生产率的溶液、薄膜制备和材料层铺技术的聚合物薄膜群的发展。

首先讨论材料研究的一些组合步骤需求，涵盖试验如下：从溶液的制备到墨水沉积后的一些性能测试。此外，喷墨打印作为沉积技术的一种，它的优点也同时被讨论了。其次将介绍想要获得良好的打印点、均匀的线条以及均匀的薄膜所需注意的事项。接下来将会给出不同领域的一些调查，包括含 PPE-PPV（聚对苯撑乙炔-聚对苯撑乙烯）共聚物和 CdTe 纳米晶（NC）的薄膜群体的制备。此外，聚合物层用于光电应用，例如发光二极管（LED）和太阳能电池，也同时进行了讨论。最后进行了小结以及对未来研究方向的展望。

2.2 喷墨打印——从明确的点到均匀的面

使用喷墨打印技术，可以简单的方式形成点、线、面功能化的特征。随着形体尺寸的增加，也就是从点到面，影响打印结构质量的一些打印性能将会变得复杂。为了探求单个打印参数的影响，从最小的打印特征点开始，墨水流动性能以及产品的结构性能需要一步一步来研究。De Gans 等人^[26]总结了获得明确打印特征和阵列而对于喷墨打印设备和溶质的一些要求。一个最重要的发现就是打印头配置需要精确到液滴小于 $10\mu\text{m}$ ，来保证足够的重现性。压电 DoD 喷墨打印机按照操作模式可以分为两大类：一种是墨水取自于盛装几毫升的容器（见图 2.1a）；另一种是打印头从独立的容器中吸收几微升的墨水，例如从微观滴定盘中（见图 2.1b）。第一种模式不适合应用于组合的试验流程：容器只能盛装单一墨水，当需要打印其他墨水的时候需要人工处理。这些额外的过程会引入人工清洗的步骤而增加整个过程的复杂性。第二种微观吸液管模式适合于制备阵列以及混合物，因为更换墨水较为简单。在更换墨水之前，喷嘴仍需要一个清洗过程，但是这个过程以程序控制的方式自动完成，并且这个清洗剂盛装于其中一个微观滴定盘中^[27]。

另一方面，应用于喷墨打印过程中，墨水也需要一些物理性的标准^[29]。Fromm 引入无纲量的 Z ，即奥内佐格数（Ohnesorge number, Oh）的倒数^[30,31]：

$$Z = (d\rho\gamma)^{1/2} / \eta = \text{Oh}^{-1}$$

式中， η 、 ρ 和 γ 分别代表黏度、密度和液体表面张力； d 为喷嘴孔口直径。

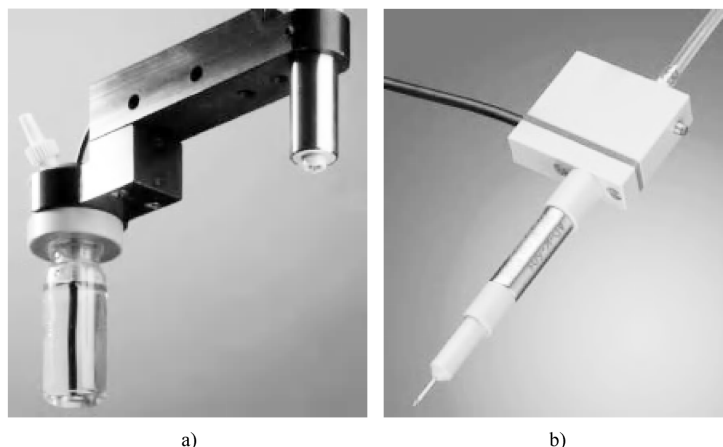


图 2.1 a) 自带容器打印头装置; b) 独立容器打印头装置 (引用自参考文献 [28])

Fromm 预测, 当 Z 值大于 2 时, 墨水是可以喷涂的。Fromm 的预测被 Derby 等人进行了证实^[32], 他研究了氧化铝悬浮液的浓度范围, 发现 DoD 喷涂仅限于 $1 < Z < 10$ 的范围。研究人员同时发现 Z 值介于 $1 \sim 14$, 液滴的体积增加了, 这与 Fromm 的预测是一致的。De Gans^[27]等人研究发现, 系统的 Z 值达到 91 也是可以喷涂的。影响喷涂的主要原因是气压与不稳定液滴, 当气压高于 13kPa 时, 则不会形成液滴。

从最小和最简单的打印结构开始, De Gans^[33]等人喷墨打印了 4×4 的阵列点 (见图 2.2)。基板的沉积精确度可以由降低喷嘴和基板之间的距离来改善, 因为降低距离可以减少由气流造成的液滴飞动 (air flow)。当采用单一溶剂进行打印时, 由著名的咖啡环效应引起的环状的干燥痕迹就会产生^[18], 然而使用乙酰苯与乙酸乙酯的混合溶剂, 点状的结构就会形成。打印点的高度有 1% ~ 3.5% 的差异, 反映出喷出液滴的重现程度。因此, 喷墨打印是一种可用于高复写的合适的图案化技术。

当打印的液滴相互非常接近时, 它们就会合并组建新的结构, 比如线条和平面。聚 (3, 4-乙烯二氧-噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸) [Poly (3, 4-ethylenedioxy-thiophene): poly (styrene-sulfonate), PEDOT: PSS] 线条的形成, Soltman 等人^[34]描绘出了可能出现的各种不同的形貌, 从单一的液滴, 到堆叠成硬币状, 主要取决于沉积液滴的点之间的距离间隔以及液滴之间沉积的时间间隔 (见图 2.3)。最光滑最优的形态就是线条是均匀的, 反映出线宽和高度都是不变的常数 (见图 2.3c)。间距大的液滴打印后会产生个体点 (见图 2.3a), 降低间距会形成圆齿线 (见图 2.3b)。相反, 当大量的材料沉积, 并且点间距很小时, 就会出现膨胀 (见图 2.3d) 甚至堆叠硬币形状 (见图 2.3e)。当液滴之间的延

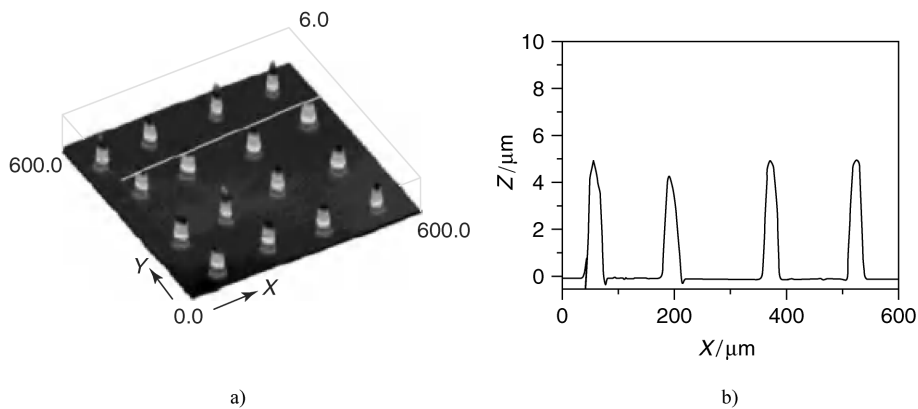


图 2.2 a) 1wt% 聚苯乙烯的乙酰苯溶液喷出的间距 $150\mu\text{m}$ 的聚合物阵列点；
b) 图 a 中直线横截面（沿 X 方向）（引用自参考文献 [33]，© 2011，美国化学学会）

迟时间增加时，也会出现后面的情况。Stringer 等人^[35]开发了一种模式来预测稳定线条的形成，取决于基板上液滴的碰撞和压痕。

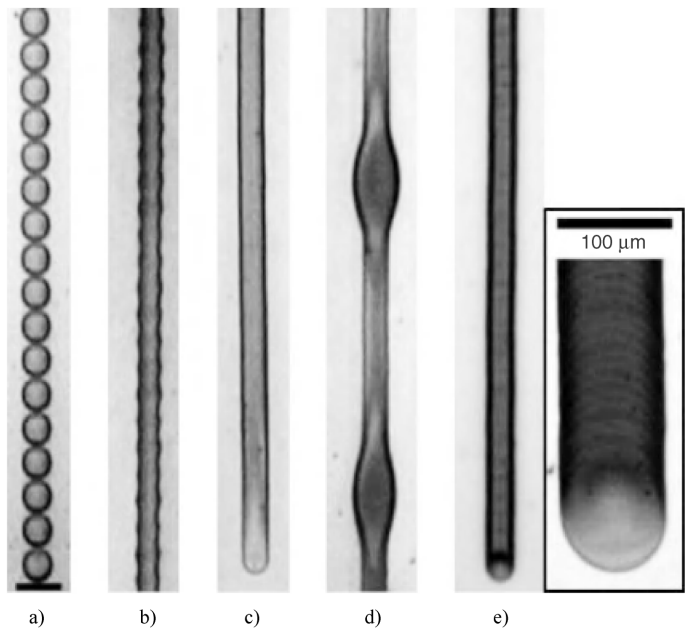


图 2.3 打印线条的例子，沉积液滴的点间距从左到右逐渐减少

a) 单点 b) 圆齿线 c) 均匀线 d) 膨胀 e) 堆叠硬币形状

（引用自参考文献 [34]，©2011，美国化学学会）

连续线条的形成是通过将喷墨打印的液滴在一个方向上控制间距等于或小于液滴的直径来得到的。随后, 当在 X 、 Y 两个方向上全部控制液滴间距小于直径, 那么在基板上就会形成连续的薄膜。Tekin 等人^[36]研究了不同参数对喷墨打印薄膜重现性的影响, 包括溶剂质量比、喷头速度、液滴间距, 给出了如何通过喷墨打印技术获得明确均匀的薄膜的详细研究。另外, Tekin 等人指出, 可以采用低沸点与高沸点的混合溶剂替代单一溶剂的方法来减少薄膜中咖啡环效应的影响 (见图 2.4)。

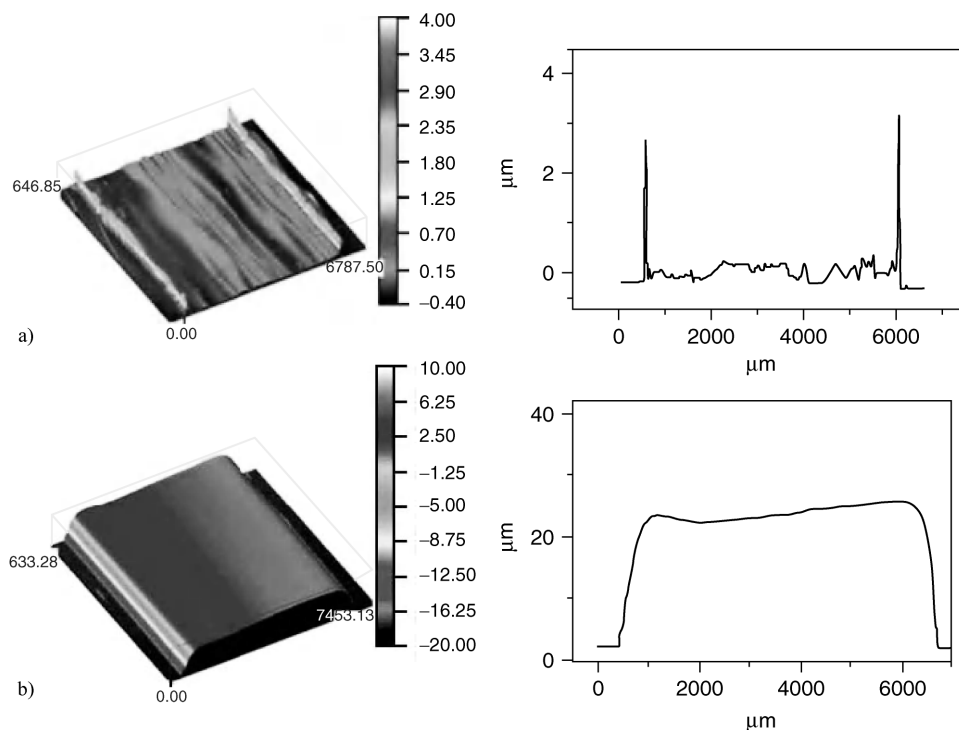


图 2.4 不同溶液制备的聚苯乙烯薄膜共聚焦显微镜图和相应的横截面

a) 乙酸丁酯 b) 5% 的乙酰苯和 95% 乙酸异丙酯的混合溶液

(引用自参考文献 [36], ©2011, 英国皇家化学学会)

寻找到合适的混合溶剂后, 其他薄膜质量的影响参数便被系统地改变和最佳化。为了研究喷墨打印薄膜的重现性 (见图 2.5), 测量了 8 个相同设置打印出薄膜的紫外吸收光谱, 得出最大吸收出现了大约 4% 的误差 (见图 2.5b), 与 Ganset 等人^[33]单液滴测量结果类似。

这个相对较小的误差证实了喷墨打印技术具有较高的重现性。这些结果给出了喷墨打印技术在功能材料可控沉积应用的重要一步, 可应用于组合的试验过程

中。另外，喷墨打印的薄膜也可以用于当作打印参数的系统化模板。

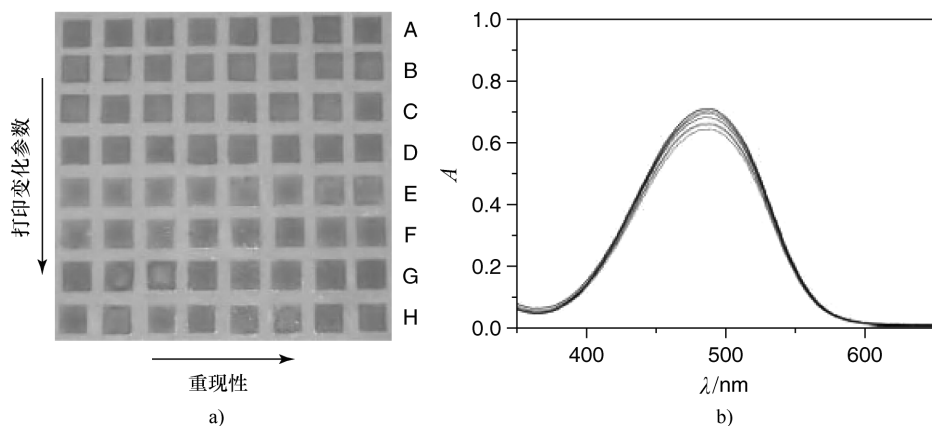


图 2.5 苯甲酸甲酯/乙酸乙酯溶剂混合溶液制备的聚苯乙烯薄膜
(2wt% 聚苯乙烯和 0.05wt% 分散红 1) (引用自参考文献 [36], ©2011, 英国皇家化学学会)
a) 打印参数和混合成分逐行改变 b) a 中 B 行 8 个相邻薄膜的吸收谱的叠加

2.3 喷墨打印的薄膜族群

使用喷墨打印技术制备薄膜族群，前面已经提到了影响薄膜质量的一些参数，包括使用的溶剂以及薄膜的厚度等。Tekin 等人^[37]研究了喷墨打印 PPE - PPV 厚度的共聚物薄膜的光学性能，修饰过烷氧基侧链的 PPE - PPV 是一种极佳的材料，因为具有可调的带隙并且发射不同的光^[38-40]。另外，这些聚合物也可作为在太阳能电池上应用的供电材料^[41,42]。同时，侧链也能够对固态共轭聚合物的光学、电学以及输送性能提供修饰作用^[39]。

图 2.6 所示为六烷氧基取代 PPE - PPV 喷墨打印的不同厚度的薄膜族群。族群采用高通量的方法进行了光学性能测试^[37]。研究发现聚合物的发射光取决于链间的相互作用，随薄膜厚度的增加而增加。同时，较长的侧链会使得 PPE - PPV 发射光产生红移。

Wanget 等人^[43]报道了薄膜厚度对共轭聚合物光学性能的影响。作者发现在冷光下厚度对喷墨打印和喷涂具有类似的改变作用。然而，采用喷墨打印对薄膜厚度可以进行良好的控制，同时也增强了对形成薄膜的光学性能检查。

除了共轭聚合物，半导体 NC 也被用于光电器件^[44,45]。Schubert 等人研究了 CdTe NC 嵌入 PVA 基体中的发光性能，对喷墨打印的薄膜族群和高生产量制备

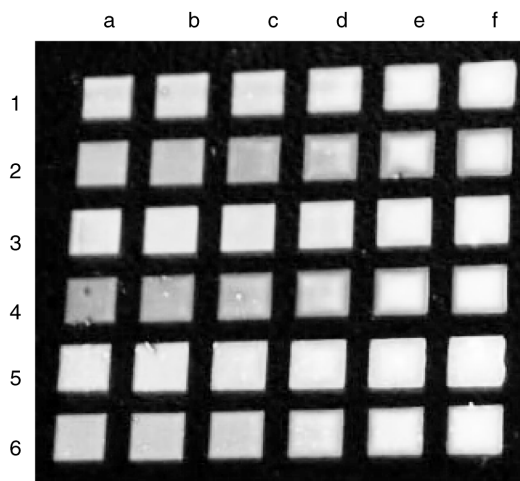


图 2.6 紫外辐照六烷氧基取代 PPE-PPV 喷墨打印的不同厚度的薄膜族群
(波长: 390nm) 喷墨打印 PPE-PPV 薄膜族群。PPE-PPV 衍生品在每行的图片,
厚度为 50 (a)~150nm (f 列)(引用自参考文献 [37], ©2011, 英国皇家化学学会)

的进行性能平行测试^[46]。图 2.7a 中喷墨打印制备的薄膜族群显示出 PVA/CdTe 比率与 NC 粒径对发光性能的影响。随着 NC 粒径从 2.6nm 变化到 3.8nm, 发射光色从 A 排变化到 D 排, 同时混合物中 PVA 数量的增加使得发射强度增加到最大值。作者将这种影响归因于增加的颗粒间距, 而阻止了颗粒间的反应以及后期光致发光的自淬灭。另外, 混合了绿红发射 CdTe NC 喷墨打印的薄膜发射光谱证实了颗粒间的反应作用 (见图 2.7b)。随着混合物中红色发光颗粒数量的增加, 绿色发光颗粒的发生强度减小, 证实了从小的绿色到大的红色颗粒之间的能量转换。

组合模板技术研究领域在光电器件的制备与优化上体现出一定优势。特别是以环境友好的聚合物材料取代昂贵的 ITO 作为阳极材料, 例如 PEDOT: PSS 在 OLED 和 OPV 上获得了人们广泛的关注^[7,47,48]。Jabbouret 等人^[49]采用组合喷墨打印技术对导电聚合物阳极进行了表面电阻率的简单修饰。测试了不同氧化剂以及通过喷墨打印 PEDOT: PSS 阳极图案化来实现获得预期形状和控制表面电阻率^[50]。图 2.8a 所示为 OLED 照片, 包括 PEDOT: PSS 阳极图案。PEDOT: PSS 阳极通过在聚合物表面打印不同浓度的氧化剂层来实现表面电阻率的改变, 通过改变图案的灰度值来体现 (见图 2.8b)。此方法指出, 可以采用组合喷墨打印技术来创造不同表面电阻率的电极。

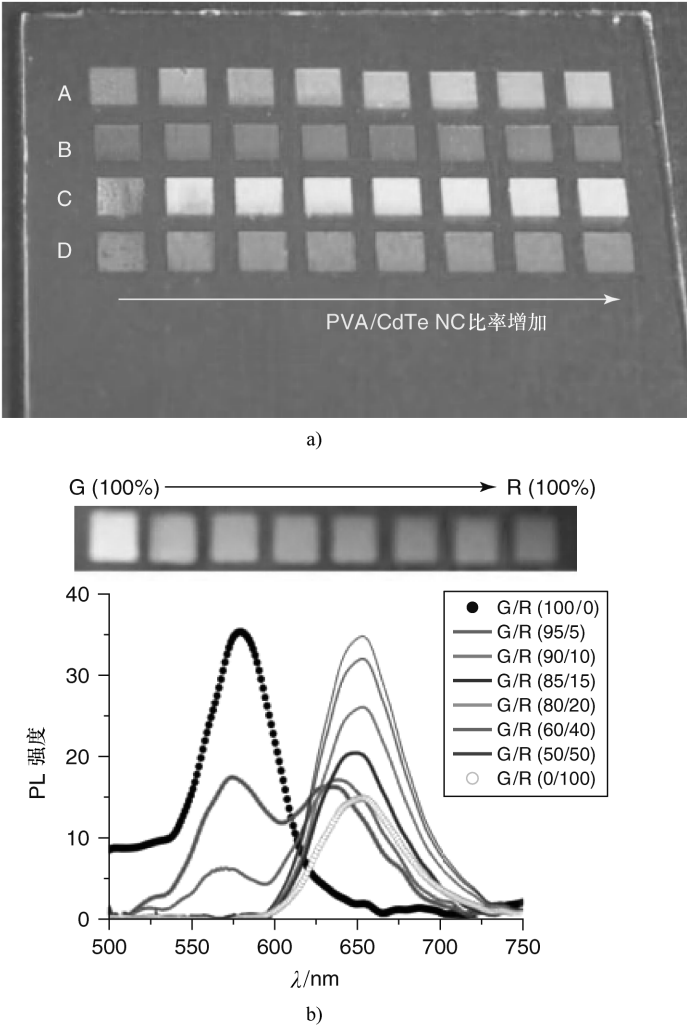


图 2.7 a) 发射不同波长的不同尺寸 CdTe NC 喷墨打印薄膜族群照片，包括一个 PVA 含量在 0% ~ 1.4% 系统的变化；b) 发射绿色 (G) 和红色 (R) 的 CdTe NC 混合物以及对对应的光致发光光谱的喷墨打印库
(引用自参考文献 [46]，©2011，Wiley – VCH Verlag GmbH & CoKGaA)

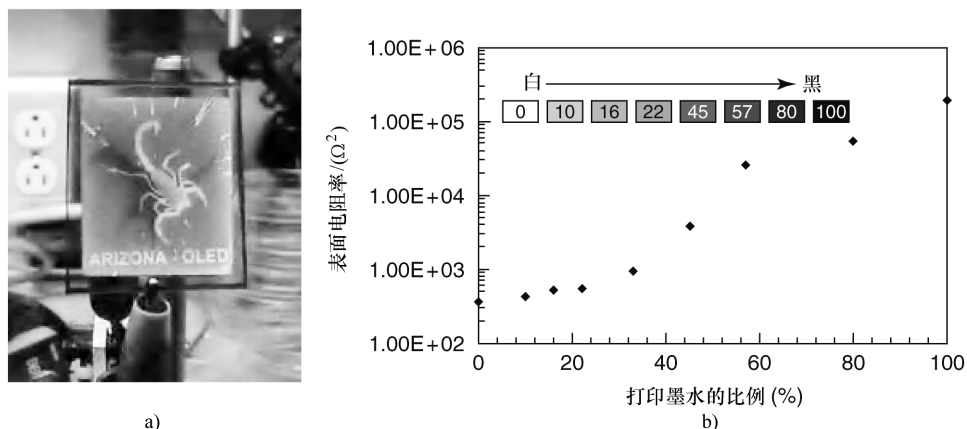


图 2.8 a) PEDOT:PSS 阳极喷墨技术制备的 OLED 照片; b) 不同打印浓度的氧化剂薄片电阻率的测定 (引用自参考文献 [49], © 2011, Wiley – VCH Verlag GmbH & CoKGaA)

2.4 有机太阳能电池组合模板材料

作为本章的最后一部分内容, 本节将讨论喷墨打印不同参数和化合物的有机太阳能电池样品, 特别是前面部分提到的采用薄膜群的大块异质结构太阳能电池^[16,51]。图 2.9a 所示是一个器件的基本结构, 这种类型的太阳能电池基于层状结构, 包括电子施主和电子受主材料 (见图 2.9b)。大块异质结构太阳能电池的临界性能是指施主/受主比率、薄膜厚度以及薄膜的形貌。特别是形貌是有机太阳能电池效率最重要的因素, 因为产生的激发子要在纳米级距离内到达施主/受主界面, 另外产生的电荷需要到达电极^[52, 53]。因此良好的施主受主界面材料对于良好功能的器件是非常重要的。除了施主受主比例, 影响纳米形貌的重要参数是使用的处理剂、溶质浓度和薄膜制备方法^[54,55]。

对于喷墨打印薄膜群, 墨水组成、基板性能以及不同打印参数对薄膜性能的影响已经详细讨论过, 还有快速、重现性、简单方式以及打印材料的高利用率。作为一个无触点的技术, 喷墨打印可以应用在大面积和 R2R 流程 (Roll-to-Roll Process, 卷对卷流程) 中^[57,58]。因此, 作为有机太阳能电池制备的良好候选技术, 喷墨打印也可以用于制备活性的均匀薄层材料。

Brabec 等人^[59,60]研究表明, 喷墨打印 P3HT (3-己基噻吩) 和 PCBM 活性层可应用于高效率太阳能电池的制备中。Brabec 等人研究了薄膜形貌上溶剂配方的影响并且探讨了最终器件性能。使用单一的溶剂二价碳族化合物 (tetralene) 会形成非均匀的粗糙的薄膜表面 (见图 2.10a), 相反使用 o-DCB (邻二氯苯)

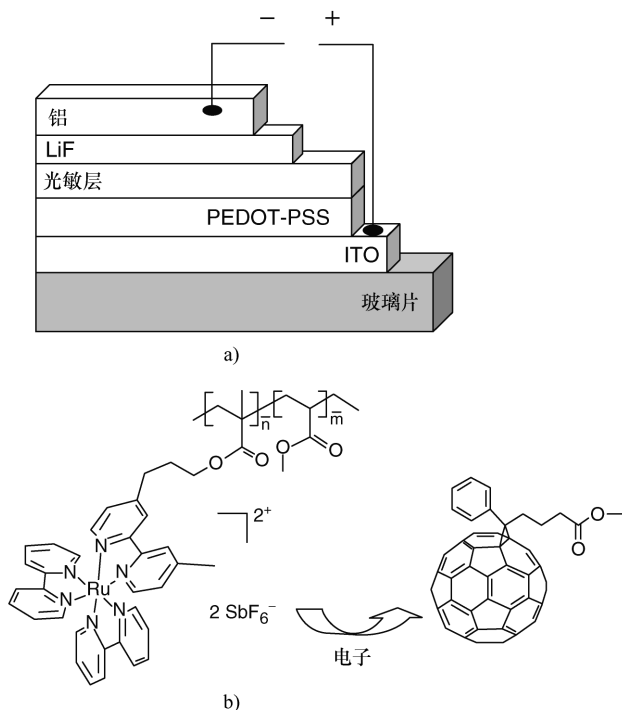


图 2.9 a) 大块异质结构太阳能电池包括 ITO 电极和铝之间的一个光敏层；

b) 包括电子施主材料和电子受主材料光敏层

(引自参考文献 [56], © 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & CoKGaA)

和 (1; 3; 5 三甲基苯) (mesitylene) 混合溶剂会获得均匀的薄膜 (见图 2.10b)。Brabec 等人发现, 喷墨打印层的干燥时间严重影响光活性层的形貌和最终产品的能量转换效率。随后, 混合溶剂喷墨打印的优良性能的薄膜最终增强了太阳能电池的性能, 转换效率为 2.9% (见图 2.10c)。Langeet 等人^[61]报道了采用质量比为 55/45 的氯苯和三氯苯的混合溶剂喷墨打印的 P3HT/PCBM, 转换效率达到了 2.4%。

Hoth 等人^[62]给出了喷墨打印制备高效率太阳能电池的可能性, 但是没有指出对应的薄膜模板。虽然文献中报道了很多关于活性层形貌的研究, 有机太阳能电池的详细工作原理仍然欠缺^[63,64]。最近发现的施主/受主材料需要大量的测试来研究大块异质结构太阳能电池应用中的结合问题^[65,66]。鉴于这个目的, 巨大数量的样品需要被筛选来找出最有前途的聚合物/富勒烯结合方式, 以及良好的制备过程, 这样会消耗大量的资源、时间以及相关成本。

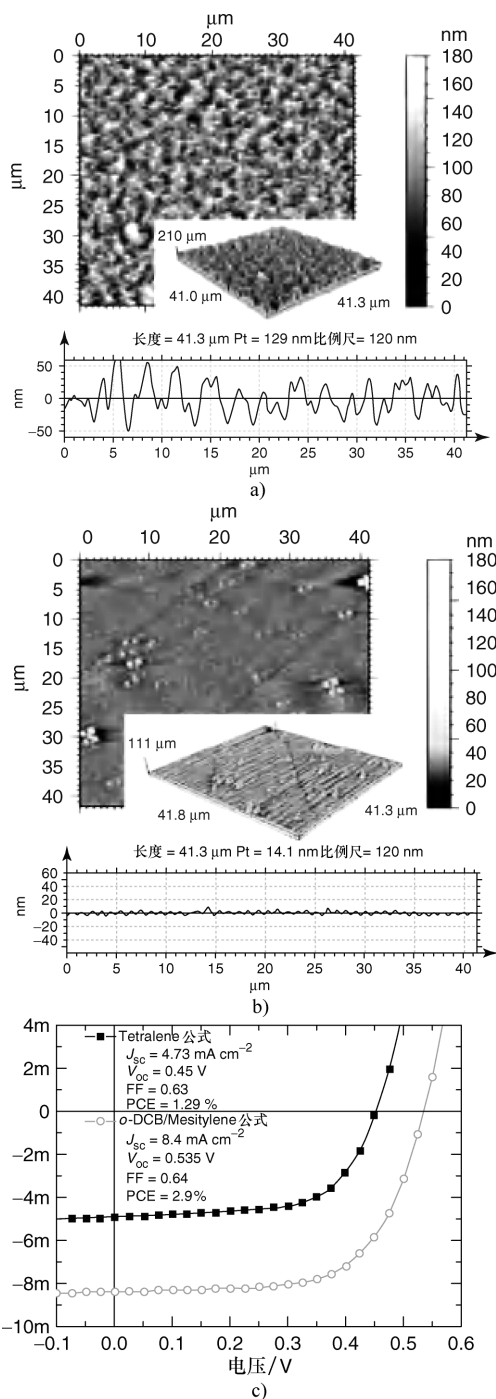


图 2.10 喷墨打印制备的 P3HT/PCBM 薄膜的原子力显微镜图片
(引用自参考文献 [60], ©2011, Wiley – VCH Verlag GmbH & CoKGaA)

a) 单一的溶剂 tetralene b) mesitylene 混合溶剂 c) 太阳能电池的性能

Renzet 等人^[67]采用喷涂法替代连续和接替方式研究潜在的材料，喷墨打印制备薄膜群具有更快的材料制备速度。同时，各种参数的协同效应将会在组合方法中进行研究。基于旋涂制备薄膜技术，Walter 等人^[68]提出了功能材料高度自动化的筛选平台，但是这种方法并不能高效利用材料。相反，Marin 等人采用组合技术，包括喷墨打印，来研究含钉聚合物的电子施主材料。聚合物由两种不同的电子受主材料结合而成，分别为 PCBM 和 heptyl viologen (1, 1'-二庚基-4, 4'-二溴双吡啶)^[56]。图 2.11a 给出了喷墨打印制备的 20 阵列薄膜群的示意图。采用高效筛选技术快速评价施主/受主结合比例可以通过添加受主材料数量测量聚合物发射的猝熄来实现。从光吸收化合物受主聚合物观察电荷转移效率。由于产生的激发子存在于长度 10nm 的范围内，可以得出这是一个适合层中两种组

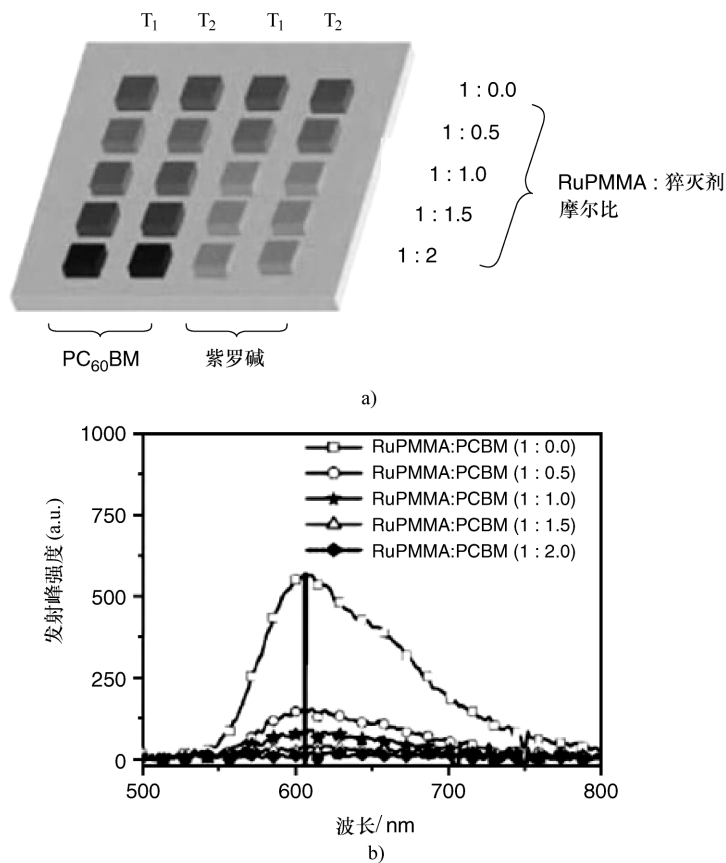


图 2.11 a) 喷墨打印制备的薄膜群；b) 不同比例 PCBM 和 RuPMMA 产生的荧光猝灭
(引自参考文献 [56], © 2011, Wiley – VCH Verlag GmbH & CoKGaA)

分良好混合的途径。同时，根据聚合物/ PCBM 和聚合物/紫罗碱 (viologen) 混

合物组分比例而产生的荧光淬灭,同时报道了当采用紫罗碱作为受主材料时会有一个较差的淬灭效率。相反,当使用 PCBM 的比例为 1:2 时,会导致从含钉聚合物到富勒烯的高效电荷转移(见图 2.11b)。

最近,Teichler 等人^[69]提出了一种径直的筛选办法,试验流程如图 2.12 所示,是在 OPV 中使用的施体/受体结合体的快速简单评价方法。采用高产量的溶液制备、溶液沉积以及性能筛选技术,合成和筛选循环新材料是封闭的。

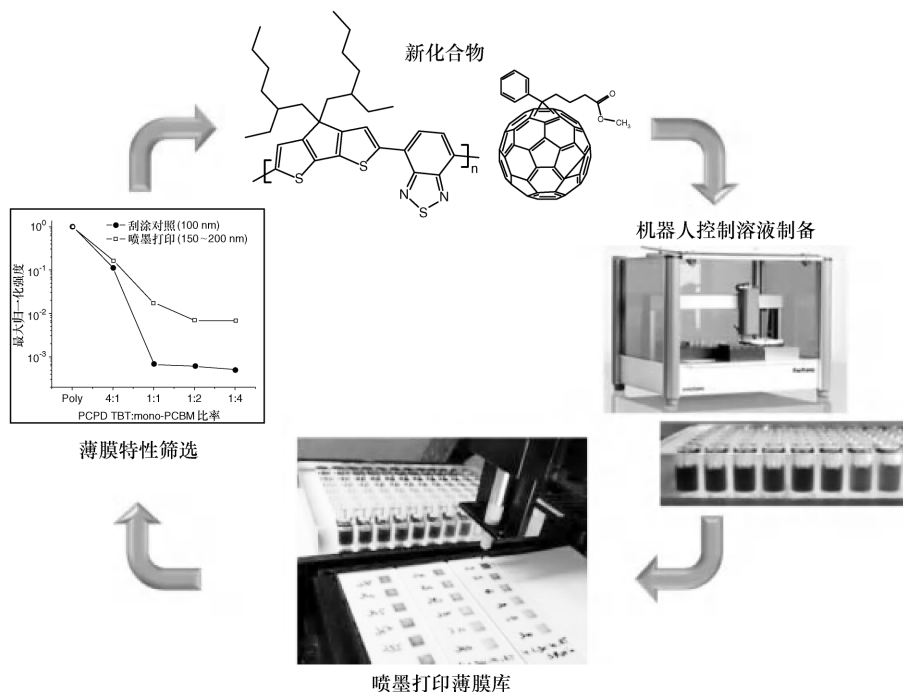


图 2.12 高流量试验技术用于有机太阳能电池的施体/受体薄膜库筛选的试验工作流程图 (引自参考文献 [69], ©2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & CoKGaA)

在标准 96 盘井采用机器人来制备施主/受主溶液,系统地改变化合物比率、溶剂混合物以及浓度。盘井中制得的溶液作为喷墨打印过程中小的储存液。薄膜群被打印在基板上,每个薄膜为 $(5 \times 5) \text{ mm}^2$, 矩形间距相当于 96 盘井的间距。这些薄膜群然后以快速有效的方式进行测试,测试采用标准工业化分析工具,如紫外线可见吸收光谱 (UV-vis)、FTIR (傅里叶变换红外) 光谱和拉曼光谱感光板 (Ramanplate readers)。

采用组合步骤,两种共轭聚合物 PCPDTBT (见图 2.13a) 和 PSBTBT (见图 2.13b), 两种富勒烯衍生物 mono-PCBM 和 bis-PCBM 用来制备不同的混合组成物。

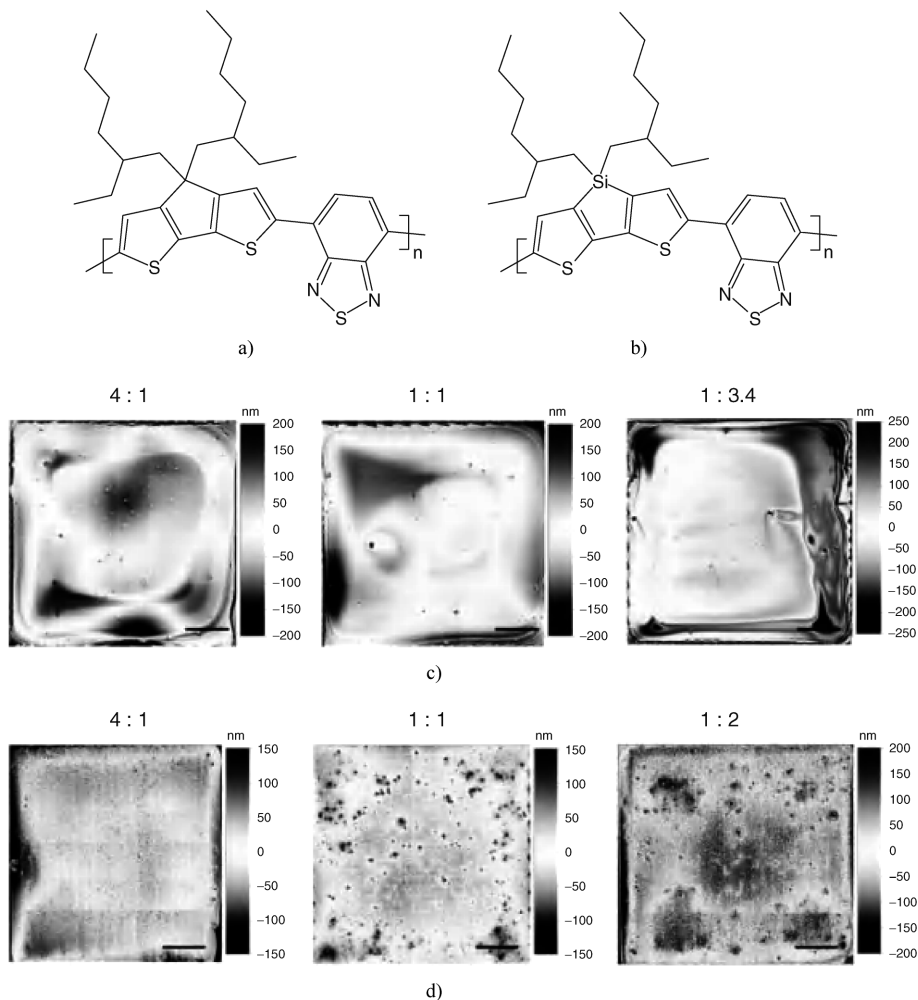


图 2.13 化学结构示意图 (引自参考文献 [69], ©2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & CoKGaA)

a) PCPDTBT 和 b) PSBTBT, 以及不同混合组成物喷墨打印薄膜光学分析照片

c) PCPDTBT/mono-PCBM 和 d) 氯苯 (CB)/O-DCB 为 90/10 中制备 PSBTBT/mono-PCBM, 且质量分数为 0.5wt%。比例尺对应为 1mm

通过系统化改变薄膜厚度、浓度、溶剂比率和混合物组成而进行喷墨打印制备薄膜群, 实现了 PCPDTBT/bis-PCBM、PCPDTBT/mono-PCBM 和 PSBTBT/mono-PCBM 混合物的组合可再生的筛选。聚合物 PCPDTBT 在所有的混合物中形成了光滑的薄膜 (见图 2.13c)。相反, 与 PCPDTBT 类似的, 只是骨干碳原子被硅原子取代的聚合物 PSBTBT, 由于聚合物在有机溶剂中溶解度的降低导致较高的结晶, 则显示出颗粒的形成 (见图 2.13d) [70-72]。

从组合研究中,选取两种混合物进行太阳能电池测试。PSBTBT/mono-PCBM 和 PCPDTBT/mono-PCBM 两种系统的最大 PCE 分别为 0.64% 和 1.48%。

2.5 小结与展望

本章总结了喷墨打印作为沉积和图案化技术在组合筛选过程中的优势。2.1 节和 2.2 节讨论了快速、简单、材料节约的组合工艺流程以及对设备和墨水的需求。低、高沸点溶剂体系的选用可以最优化制备良好设计和高重现打印特征,包括点、线条和薄膜平面。溶剂的组合降低了咖啡环效应并且可得到光滑的打印结构。

通过将喷墨打印融入到组合工艺流程中,是 OLED 和 OPV 应用中快速筛选重要材料性能的重要一步。2.3 节讨论了喷墨打印薄膜群的结构与性能的关系,阐述了关于混合物化学结构的详细理解和喷墨打印薄膜群的最终材料性能。例如, PPE-PPV 通过改变聚合物侧链,产生了光学性能的重要改变。另外,导电聚合物 PEDOT:PSS 电极不同表面电阻率可以在短时间内通过采用氧化墨水喷墨打印实现。

2.4 节的试验装置和组合优化研究被应用于 OPV 领域中能够快速有效筛选聚合物/富勒烯混合物。采用喷墨打印组合筛选可以优化薄膜性能, PCE 达到了 2.9%。添加助剂对装置性能的影响也同样可以由组合工艺流程来筛选,从而进一步优化装置性能。另外,未来的方向应该包括组合试验流程中生产的自动化、探索层属性和装置性能之间的关系,来揭示装置工作的具体原理。

本章总结了样品的选择,喷墨打印应用于组合材料研究。喷墨打印薄膜群显示出具有比其他筛选方式更好的优越性,例如旋涂。同时,完成了从材料合成、沉积到性能优化的整个循环。因此,喷墨打印技术在不久的未来将会应用更加广泛,来快速筛选固体化合物性能并具有较高的材料利用率。材料优化研究领域需要大量负责的合成步骤,例如聚合物合成或者聚合物复合,化合物的有效处理是一个先决条件,这样可以降低材料的浪费率,即少量材料即可。未来这些材料的研究不仅仅在聚合物电子工业应用上,其他领域已经有了大量的应用例子,如可以利用在生物学中蛋白质和药物的筛选、陶瓷和传感器的应用上。

参 考 文 献

1. Yim, Y., Park, J., and Park, B.
(2010) Solution-processed flexible ITO-free organic light-emitting diodes using patterned polymeric anodes. *J. Display Technol.*, 6 (7), 252-256.

2. Kim, T., Suh, M., Kwon, S.J., Lee, T.H., Kim, J.E., Lee, Y.J., Kim, J.H., Hong, M., and Suh, K.S. (2009) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) derived from poly(ionic liquid) for the use as hole-injecting material in organic light-emitting diodes. *Macromol. Rapid Commun.*, **30** (17), 1477–1482.
3. Thompson, B.C. and Frechet, J.M.J. (2008) Organic photovoltaics – polymer-fullerene composite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (1), 58–77.
4. Dennler, G., Scharber, M.C., and Brabec, C.J. (2009) Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Mater.*, **21** (13), 1323–1338.
5. Madec, M.B., Smith, P.J., Malandraki, A., Wang, N., Korvink, J.G., and Yeates, S.G. (2010) Enhanced reproducibility of inkjet printed organic thin film transistors based on solution processable polymer-small molecule blends. *J. Mater. Chem.*, **20** (41), 9155–9160.
6. Choi, M.H., Han, S.H., Lee, S.H., Choo, D.J., Jang, J., and Kwon, S.K. (2009) Effect of active layer thickness on environmental stability of printed thin-film transistor. *Org. Electron.*, **10** (3), 421–425.
7. Do, H., Reinhard, M., Vogeler, H., Puetz, A., Klein, M.F.G., Schabel, W., Colsmann, A., and Lemmer, U. (2009) Polymeric anodes from poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for 3.5% efficient organic solar cells. *Thin Solid Films*, **517** (20), 5900–5902.
8. Nielsen, T.D., Cruickshank, C., Foged, S., Thorsen, J., and Krebs, F.C. (2010) Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94** (10), 1553–1571.
9. Krebs, F.C. (2009) Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93** (4), 394–412.
10. Zoombelt, A.P., Leenen, M.A.M., Fonrodona, M., Nicolas, Y., Wienk, M.M., and Janssen, R.A.J. (2009) The influence of side chains on solubility and photovoltaic performance of dithiophene-thienopyrazine small band gap copolymers. *Polymer*, **50** (19), 4564–4570.
11. Egbe, D.A.M., Roll, C.P., Birckner, E., Grummt, U.W., Stockmann, R., and Klemm, E. (2002) Side chain effects in hybrid PPV/PPE polymers. *Macromolecules*, **35** (10), 3825–3837.
12. Zhang, H.Q., Hoogenboom, R., Meier, M.A.R., and Schubert, U.S. (2005) Combinatorial and high-throughput approaches in polymer science. *Meas. Sci. Technol.*, **16** (1), 203–211.
13. Schubert, U.S., de Gans, B.J., and Kazancioglu, E. (2004) Combinatorial and high-throughput polymer research: composition of complete workflows. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **227**, U547.
14. Hoogenboom, R., Meier, M.A.R., and Schubert, U.S. (2003) Combinatorial methods, automated synthesis and high-throughput screening in polymer research: past and present. *Macromol. Rapid Commun.*, **24** (1), 16–32.
15. Webster, D.C. and Meier, M.A.R. (2010) Polymer libraries: preparation and applications. *Polym. Libr.*, **225**, 1–15.
16. Gunes, S., Neugebauer, H., and Sariciftci, N.S. (2007) Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.*, **107** (4), 1324–1338.
17. Chang, C.C., Pai, C.L., Chen, W.C., and Jenekhe, S.A. (2005) Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications. *Thin Solid Films*, **479** (1–2), 254–260.
18. Deegan, R.D. (2000) Pattern formation in drying drops. *Phys. Rev. E*, **61** (1), 475–485.
19. Arrabito, G., Musumeci, C., Aiello, V., Libertino, S., Compagnini, G., and Pignataro, B. (2009) On the relationship between jetted inks and printed biopatterns: molecular-thin functional microarrays of glucose oxidase. *Langmuir*, **25** (11), 6312–6318.
20. Delaney, J.T., Smith, P.J., and Schubert, U.S. (2009) Inkjet printing of proteins. *Soft Matter*, **5** (24), 4866–4877.
21. Arrabito, G. and Pignataro, B. (2010) Inkjet printing methodologies for drug screening. *Anal. Chem.*, **82** (8), 3104–3107.

22. Lemmo, A.V., Rose, D.J., and Tisone, T.C. (1998) Inkjet dispensing technology: applications in drug discovery. *Curr. Opin. Biotech.*, **9** (6), 615–617.
23. Wang, J., Mohebi, M.M., and Evans, J.R.G. (2005) Two methods to generate multiple compositions in combinatorial ink-jet printing of ceramics. *Macromol. Rapid Commun.*, **26** (4), 304–309.
24. Wang, J. and Evans, J.R.G. (2005) Library preparation using an aspirating-dispensing ink-jet printer for combinatorial studies in ceramics. *J. Mater. Res.*, **20** (10), 2733–2740.
25. Li, B., Santhanam, S., Schultz, L., Jeffries-EL, M., Iovu, M.C., Sauve, G., Cooper, J., Zhang, R., Revelli, J.C., Kusne, A.G., Snyder, J.L., Kowalewski, T., Weiss, L.E., McCullough, R.D., Fedder, G.K., and Lambeth, D.N. (2007) Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers. *Sens. Actuators B-Chem.*, **123** (2), 651–660.
26. de Gans, B.J. and Schubert, U.S. (2003) Inkjet printing of polymer micro-arrays and libraries: Instrumentation, requirements, and perspectives. *Macromol. Rapid Commun.*, **24** (11), 659–666.
27. de Gans, B.J., Kazancioglu, E., Meyer, W., and Schubert, U.S. (2004) Ink-jet printing polymers and polymer libraries using micropipettes. *Macromol. Rapid Commun.*, **25** (1), 292–296.
28. <http://www.microdrop.de> (accessed December 8 2010).
29. Jang, D., Kim, D., and Moon, J. (2009) Influence of fluid physical properties on ink-jet printability. *Langmuir*, **25** (5), 2629–2635.
30. Derby, B. (2010) Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**, 395–414.
31. Fromm, J.E. (1984) Numerical-calculation of the fluid-dynamics of drop-on-demand jets. *IBM J. Res. Dev.*, **28** (3), 322–333.
32. Reis, N., Ainsley, C., and Derby, B. (2005) Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors. *J. Appl. Phys.*, **97** (9), 094903.
33. de Gans, B.J. and Schubert, U.S. (2004) Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays. *Langmuir*, **20** (18), 7789–7793.
34. Soltman, D. and Subramanian, V. (2008) Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*, **24** (5), 2224–2231.
35. Stringer, J. and Derby, B. (2010) Formation and stability of lines produced by inkjet printing. *Langmuir*, **26** (12), 10365–10372.
36. Tekin, E., de Gans, B.J., and Schubert, U.S. (2004) Ink-jet printing of polymers - from single dots to thin film libraries. *J. Mater. Chem.*, **14** (17), 2627–2632.
37. Tekin, E., Wijlaars, H., Holder, E., Egbe, D.A.M., and Schubert, U.S. (2006) Film thickness dependency of the emission colors of PPE-PPVs in inkjet printed libraries. *J. Mater. Chem.*, **16** (44), 4294–4298.
38. Tekin, E., Egbe, D.A.M., Kranenburg, J.M., Ulbricht, C., Rathgeber, S., Birckner, E., Rehmann, N., Meerholz, K., and Schubert, U.S. (2008) Effect of side chain length variation on the optical properties of PPE-PPV hybrid polymers. *Chem. Mater.*, **20** (8), 2727–2735.
39. Egbe, D.A.M., Ulbricht, C., Orgis, T., Carbonnier, B., Kietzke, T., Peip, M., Metzner, M., Gericke, M., Birckner, E., Pakula, T., Neher, D., and Grumm, U.W. (2005) Odd-even effects and the influence of length and specific positioning of alkoxy side chains on the optical properties of PPE-PPV polymers. *Chem. Mater.*, **17** (24), 6022–6032.
40. Egbe, D.A.M., Carbonnier, B., Birckner, E., and Grummt, U.W. (2009) Arylene-ethynylene/arylene-vinylene copolymers: synthesis and structure-property relationships. *Prog. Polym. Sci.*, **34** (10), 1023–1067.
41. Hoppe, H., Egbe, D.A.M., Muhlbacher, D., and Sariciftci, N.S. (2004) Photovoltaic action of conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells using novel PPE-PPV copolymers. *J. Mater. Chem.*, **14** (23), 3462–3467.
42. Hoppe, H., Sariciftci, N.S., Egbe, D.A.M., Muhlbacher, D., and Koppe, M. (2005) Plastic solar cells based on

- novel PPE-PPV-copolymers. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **426**, 255–263.
43. Wang, M., Yang, G.Z., Wang, M., and Liu, T.X. (2010) Effect of film thickness controlled by ink-jet printing method on the optical properties of an electroluminescent polymer. *Polym. Adv. Technol.*, **21** (6), 381–385.
 44. Kim, J.Y., Ingrosso, C., Fakhfour, V., Striccoli, M., Agostiano, A., Curri, M.L., and Brugger, J. (2009) Inkjet-printed multicolor arrays of highly luminescent nanocrystal-based nanocomposites. *Small*, **5** (9), 1051–1057.
 45. Kim, H.S., Kang, J.S., Park, J.S., Hahn, H.T., Jung, H.C., and Joung, J.W. (2009) Inkjet printed electronics for multifunctional composite structure. *Compos. Sci. Technol.*, **69** (7–8), 1256–1264.
 46. Tekin, E., Smith, P.J., Hoepfner, S., van den Berg, A.M.J., Susha, A.S., Rogach, A.L., Feldmann, J., and Schubert, U.S. (2007) Inkjet printing of luminescent CdTe nanocrystal-polymer composites. *Adv. Funct. Mater.*, **17** (1), 23–28.
 47. Carter, S.A., Angelopoulos, M., Karg, S., Brock, P.J., and Scott, J.C. (1997) Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. *Appl. Phys. Lett.*, **70** (16), 2067–2069.
 48. Lai, S.L., Chan, M.Y., Fung, M.K., Lee, C.S., and Lee, S.T. (2003) Concentration effect of glycerol on the conductivity of PEDOT film and the device performance. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, **104** (1–2), 26–30.
 49. Yoshioka, Y., Calvert, P.D., and Jabbour, G.E. (2005) Simple modification of sheet resistivity of conducting polymeric anodes via combinatorial ink-jet printing techniques. *Macromol. Rapid Commun.*, **26** (4), 238–246.
 50. Yoshioka, Y. and Jabbour, G.E. (2006) Inkjet printing of oxidants for patterning of nanometer-thick conducting polymer electrodes. *Adv. Mater.*, **18** (10), 1307–1312.
 51. Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., and Hummelen, J.C. (2001) Plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, **11** (1), 15–26.
 52. Yang, X. and Loos, J. (2007) Toward high-performance polymer solar cells: the importance of morphology control. *Macromolecules*, **40** (5), 1353–1362.
 53. Hoppe, H. and Sariciftci, N.S. (2006) Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.*, **16** (1), 45–61.
 54. Peet, J., Senatore, M.L., Heeger, A.J., and Bazan, G.C. (2009) The role of processing in the fabrication and optimization of plastic solar cells. *Adv. Mater.*, **21** (14–15), 1521–1527.
 55. Barrau, S., Andersson, V., Zhang, F.L., Masich, S., Bijleveld, J., Andersson, M.R., and Inganäs, O. (2009) Nanomorphology of bulk heterojunction organic solar cells in 2D and 3D correlated to photovoltaic performance. *Macromolecules*, **42** (13), 4646–4650.
 56. Marin, V., Holder, E., Wienk, M.M., Tekin, E., Kozodaev, D., and Schubert, U.S. (2005) Ink-jet printing of electron donor/acceptor blends: towards bulk heterojunction solar cells. *Macromol. Rapid Commun.*, **26** (4), 319–324.
 57. Bundgaard, E., Hagemann, O., Manceau, M., Jørgensen, M., and Krebs, F.C. (2010) Low band gap polymers for roll-to-roll coated polymer solar cells. *Macromolecules*, **43** (19), 8115–8120.
 58. Krebs, F.C. (2009) All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Org. Electron.*, **10** (5), 761–768.
 59. Hoth, C.N., Schilinsky, P., Choulis, S.A., and Brabec, C.J. (2008) Printing highly efficient organic solar cells. *Nano Lett.*, **8** (9), 2806–2813.
 60. Hoth, C.N., Choulis, S.A., Schilinsky, P., and Brabec, C.J. (2007) High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: fullerene blends. *Adv. Mater.*, **19** (22), 3973–3978.
 61. Lange, A., Wegener, M., Boeffel, C., Fischer, B., Wedel, A., and Neher, D. (2010) A new approach to the solvent system for inkjet-printed P3HT:PCBM solar cells and its use in devices with printed passive and active layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94** (10), 1816–1821.
 62. Hoth, C.N., Choulis, S.A., Schilinsky, P., and Brabec, C.J. (2009) On the effect of poly(3-hexylthiophene) regioregularity

- on inkjet printed organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, **19** (30), 5398–5404.
63. van Bavel, S.S., Barenklau, M., de With, G., Hoppe, H., and Loos, J. (2010) P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: impact of blend composition and 3D morphology on device performance. *Adv. Funct. Mater.*, **20** (9), 1458–1463.
 64. van Bavel, S., Sourty, E., de With, G., Veenstra, S., and Loos, J. (2009) Three-dimensional nanoscale organization of polymer solar cells. *J. Mater. Chem.*, **19** (30), 5388–5393.
 65. Troshin, P.A., Hoppe, H., Renz, J., Egginger, M., Mayorova, J.Y., Goryochev, A.E., Peregodov, A.S., Lyubovskaya, R.N., Gobsch, G., Sariciftci, N.S., and Razumov, V.F. (2009) Material solubility-photovoltaic performance relationship in the design of novel fullerene derivatives for bulk heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, **19** (5), 779–788.
 66. Zoombelt, A.P., Mathijssen, S.G.J., Turbiez, M.G.R., Wienk, M.M., and Janssen, R.A.J. (2010) Small band gap polymers based on diketopyrrolopyrrole. *J. Mater. Chem.*, **20** (11), 2240–2246.
 67. Renz, J.A., Keller, T., Schneider, M., Shokhovets, S., Jandt, K.D., Gobsch, G., and Hoppe, H. (2009) Multiparametric optimization of polymer solar cells: a route to reproducible high efficiency. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93** (4), 508–513.
 68. Walter, H., Basset, G., Beierlein, T., Von Muhlenen, A., and Nisato, G. (2010) Combinatorial approach for fast screening of functional materials. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **48** (14), 1587–1593.
 69. Teichler, A., Eckardt, R., Hoeppener, S., Friebe, C., Perelaer, J., Senes, A., Morana, M., Brabec, C.J., and Schubert, U.S. (2011) Combinatorial screening of polymer:fullerene blends for organic solar cells by inkjet printing. *Adv. Energy Mater.*, **1** (1), 105–114.
 70. Chen, H.Y., Hou, J.H., Hayden, A.E., Yang, H., Houk, K.N., and Yang, Y. (2010) Silicon atom substitution enhances interchain packing in a thiophene-based polymer system. *Adv. Mater.*, **22** (3), 371–375.
 71. Scharber, M.C., Koppe, M., Gao, J., Cordella, F., Loi, M.A., Denk, P., Morana, M., Egelhaaf, H.J., Forberich, K., Dennler, G., Gaudiana, R., Waller, D., Zhu, Z.G., Shi, X.B., and Brabec, C.J. (2010) Influence of the bridging atom on the performance of a low-bandgap bulk heterojunction solar cell. *Adv. Mater.*, **22** (3), 367–370.
 72. Morana, M., Azimi, H., Dennler, G., Egelhaaf, H.J., Scharber, M., Forberich, K., Hauch, J., Gaudiana, R., Waller, D., Zhu, Z.H., Hingerl, K., van Bavel, S.S., Loos, J., and Brabec, C.J. (2010) Nanomorphology and charge generation in bulk heterojunctions based on low-bandgap dithiophene polymers with different bridging atoms. *Adv. Funct. Mater.*, **20** (7), 1180–1188.

第 3 章 热喷墨技术

Naoki Morita

3.1 热喷墨技术的发展史

据说热喷墨（TIJ）技术是 20 世纪 70 年代末由佳能（Canon）公司试验室发明的。在 Ichiro Endo 进行的一个试验中，一个热的电烙铁意外地接触到一个充满墨水的针头，墨水在压力下就喷出了。

但是，日本理光（Ricoh）公司早于佳能公司三天时间提交了这项技术的专利申请书。理光公司于 1977 年 9 月 30 号递交专利申请书（JP - S54 - 51837），而佳能公司在 1977 年 10 月 3 号递交专利申请书（JP - S54 - 59936）。这种巧合的出现应该是由于在 20 世纪 70 年代众多的科研工作者都在关注这项新的标志性的工艺。虽然有人说电烙铁的故事是佳能公司编造的，但笔者相信这个趣闻是由佳能公司编造的。

在商业化方面，在 1979 年 J. Vaught 发明了 TIJ 技术之后，惠普（HP）公司于 1984 推出了一台名为“ThinkJet”的热喷墨打印机，佳能公司一台名为“BJ80”的热喷墨打印机于 1985 年上市。甚至在彩色方面，惠普公司“Paint Jet”热喷墨打印机也首先于 1986 年问世。在此之后，虽然惠普公司不具有自己的电子照相技术，但却于 1993 年发布了办公室用的“DJ1200”热喷墨打印机，并于 2007 年发布了带有墨水热干燥处理的小型办公用打印机以及 CM8050/8060 热喷墨多功能打印机（MFP），这可以完全取代电子照相技术。在此期间，佳能公司已经在办公室电子照相技术上实现了商业化，这使得佳能公司没有积极生产办公室用喷墨打印机。

关于与热喷墨打印机存在竞争的压电喷墨打印机，爱普生（Epson）公司于 1996 年生产了 PM700 压电喷墨打印机，这种设备可以与大众化的数字照相机相连接，用光面纸和照片墨的形式输出图像。以照片为重要商业支柱的佳能公司在照片打印机领域照片质量方面与爱普生公司展开激烈的竞争，但是在这段时间中，卤化银照片有所衰退，导致照片洗印市场没有如预期一样增长。

综上所述，宽幅市场应该适应喷墨技术。随着 20 世纪 90 年代早期在图像海报打印 A2 或更大纸张的机械制图和建筑物外部的横幅装饰上宽幅打印的应用，使得宽幅打印变成了喷墨技术至高无上的应用领域。

此外,当时还积极地尝试把喷墨技术应用于印刷市场。2004年,东京光学公司/奥林巴斯(Olympus)公司在“Orphis HC500”上取得一定的成功,这款产品运用由东芝公司加工的Xaar宽屏头可以伸展与纸张同宽,并且可以高速打印达到100页/min A4版面,更多地使用油基油墨。喷墨技术在印刷机上的应用,使得可以打印A2或更大的版面,日本屏幕制造有限公司于2006年首先生产了带有爱普生公司宽屏头的“Truepress Jet 520”喷墨打印机。此外,如富士公司生产的带有富士胶片感光头的“Jet Press 720”等一系列的喷墨打印设备在2008年的国际印刷与纸业展览会上发布。由于众多公司发布其喷墨打印设备,此次展会被称为喷墨德鲁巴(Inkjet Drupa)。这些设备的一个明显特征就是应用压电技术,而不是热喷墨技术。

热喷墨技术的主要特点是在低价位构成结构紧凑的打印机,由于其可以利用集成电路加工而成的喷墨加热制动器。因此,这项技术在大众家庭化中获得了很大的成功。另一方面,在研究开放领域压电法占据主导地位,由于热喷墨技术只局限于可以被加热沸腾的流体墨水,并且打印头的寿命周期更短。

3.2 喷墨打印机与电子影印打印机的市场前景

2007~2009年喷墨打印机和电子影印打印机的全球销量如图3.1所示。喷墨打印机的销量为电子影印打印机的两倍,为8000万~9000万台。两者在数量上都略为减少,这说明市场已经趋于成熟并开始有所缩减。

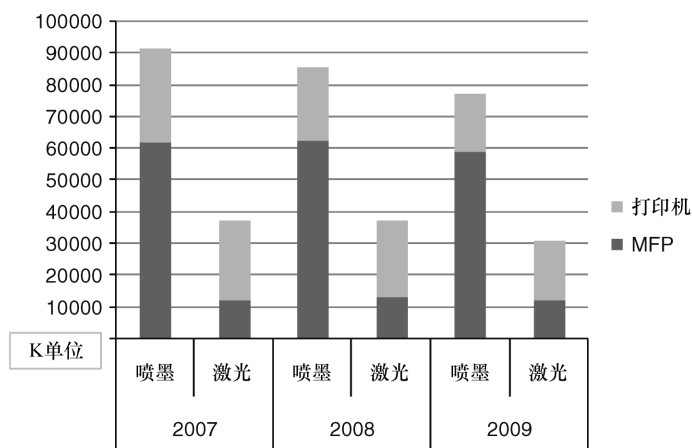


图 3.1 用于喷墨以及电子影印的打印机
以及多功能打印机 (MFP) 全球销量分布图 (数据来源: IDL)

2009年喷墨打印机的总销量如图3.2所示,惠普公司占有46%的压倒性市场份额,佳能公司以23%占据第二位,主要生产压电打印机的爱普生公司和兄

弟工业有限公司分别以 19% 和 5% 的市场占有率排名第三和第四。热喷墨打印机占总数的 76%。

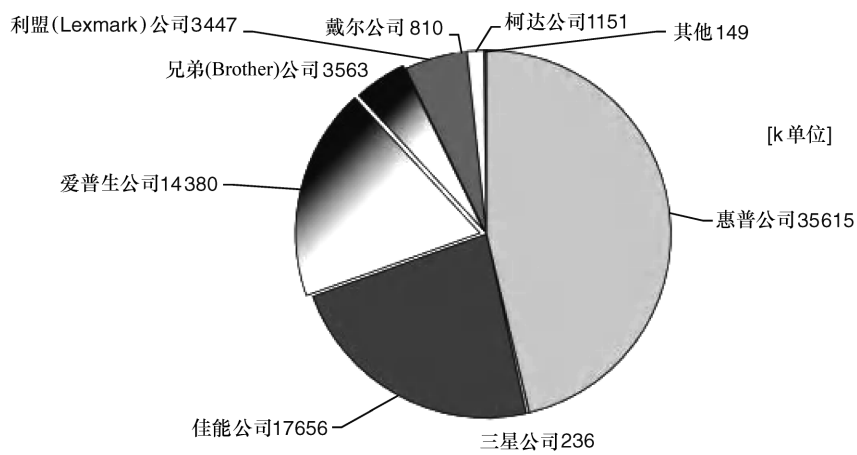


图 3.2 公司以及在 2009 年售出的喷墨打印机的数量分布图

3.3 各种热喷墨打印头的结构

热喷墨打印头的结构见表 3.1，分类依据墨盒加热器的类型以及喷嘴喷射方向。如图 3.3 所示，多数采用顶射结构，喷射器方向与泡沫生长方向一致，这种方式用在动能油墨中是非常有效的。索尼公司意识到了两个独立供电的加热器会对喷嘴产生偏差。这使得每个加热器产生的泡沫具有不同的时间周期，以至于泡沫产生偏转并导致喷射偏差。

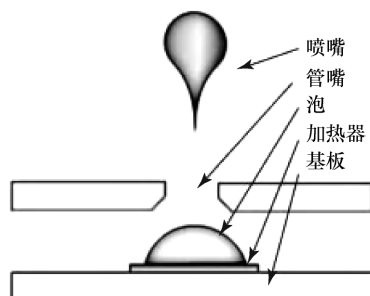
表 3.1 打印头结构

名称	顶射式		侧面喷射式	背射式	漂浮结构
加热器结构	单矩形	双矩形	单矩形	双环绕	单缝长
使用公司	惠普佳能第三代	索尼	佳能第一、二代	明基	Silverbrook
加热结构	利盟柯达		施乐		



施乐 (Xerox) 公司和佳能公司的第一代和第二代打印头采用了侧边喷射结构, 这使得切割等机械加工更为方便。

明基 (Ben Q) 公司采用了一种独特的背射式结构, 在喷嘴两侧有两组加热装置环绕的喷嘴板; 喷射方向与泡沫长大方向相反^[1]。这种产品主要销往中国。



Silverbrook 研究公司也发布了一种图 3.3 喷头构造 (顶部射头/单一加热器) 墨盒内具有独特的漂浮结构或者称作桥状结构的加热装置, 这可以使加热器两侧表面都产生泡沫, 这种方法同其他方法相比可以实现双倍的效果^[2]。

3.4 热喷墨技术快速沸腾原理的研究

一般来说, 为了在液体中形成蒸气气泡或沸腾的液体, 就要使液体处于过热化的状态。众所周知, 当热传导面上存在如凹区内的蒸气阱等气泡时, 为了保持液相的热平衡, 充当核心, 会有几摄氏度或几十摄氏度的过热温度。在这种情况下, 气泡的形成过程是基于现有的活化核心, 并且当系统内现有的核心满足活化条件时, 气泡开始长大。

另一方面, 在那些并不存在形成气泡核心的地方, 当液体分子在过热温度下通过热振动形成核心时, 就会发生爆沸。这种情况的过热温度比现存核心的情况要高很多, 因为这是一个与快速蒸发相关的高速现象, 这与工业中突然沸腾现象、爆炸蒸发现象等是相符合的。在这种情况下, 泡沫的形核过程被称为自发形核, 泡沫根据其密度波动形成规律符合统计学规律。此外, 自发形核属于均匀形核, 气泡核心形成于母液之中, 而对于异相形核, 气泡核心形成于热传导表面以及未混合的液相边界层表面。

此外, 热喷墨打印机通过电脉冲加热装置加热墨水至沸腾, 墨水通过沸腾形成的泡沫体积膨胀而喷射出来; 墨点儿排列在纸表面并形成图像。在这时, 因为所需加热器与滴落墨汁体积在二维上大约相等, 与压电方式相比虽然体积非常小, 但热喷墨仍然是一个有效的制动器。热喷墨中泡沫的形成被认为是一个极端爆炸现象、瞬间蒸发现象, 因此, 充当热喷墨打印机工作机理的沸腾现象被认为是自发形核以及进一步分类为存在于热传导表面和墨水界面的异相形核的基础。

Skripov 等人^[3-7]关于快速加热下的沸腾进行了试验研究。Skripov 等人用直径为 $20\mu\text{m}$ 的细铂丝作为加热器, 进行快速加热试验, 最大加热速率达 10^7 K/s ,

测量了几种有机液体和水的沸腾温度。

此外, Derewnicki^[8]用直径为 $25\mu\text{m}$ 的铂丝加热水, 最大升温速率达 10^7K/s , 压力在 $0.1 \sim 1.0\text{MPa}$ 变化, 测得热传导表面的温度变化和时间热通量的变化。

Sinha 等人^[9]用液化气加热, 得出热传导表面的温度曲线与用铂丝和铜丝加热时均匀形核温度相同。

直到现在还在进行的铂丝的系列试验中, 升温速率为 10^7K/s 。然而, Okuyama 等人在基于快速加热方式进行的试验中发现过去进行的升温速率为 10^7K/s 及以上, 功率值为 1。制造了一个传热表面为 $0.1\text{mm} \times 0.25\text{mm}$, 并观察有机流体和水的沸腾情况, 给出了沸腾行为报告和基于形核理论的解释。此外, 关于沸腾的初始温度方面, 基于均匀形核理论的对比试验表明, 有机流体在 $19 \sim 312.5^\circ\text{C}$ 非常符合这个理论。理论与测量值之间的不同是由于湿润性造成的^[10,11]。在运用热喷墨装置的试验研究中, 用热喷墨头加热的现象证明了流体层过热蒸发理论^[12]。在沸腾过程中泡沫的形成和长大是一个最原始的问题, 这个过程是基于过热流体和与之相邻的热传导表面之间的能量存储问题^[13]。

同时, 代表佳能公司创新团队的 Asai 等人, 用喷墨打印机中的沸腾现象进行了如下试验: 用 HfB_2 制成一个 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 的加热器, 用电脉冲加热几十微秒后观察泡沫相的试验现象。通过极限过热温度和流体运动几何学计算沸腾的初始温度, 对气泡的长大和喷射过程进行研究^[14]。他们认为在喷射速率引起的波动与此时泡沫的形成之间存在一个相关系数, 把沸腾分为薄膜状和核心沸腾, 并提出这两者分别等同于自发形核和低升温速率下粗糙表面的形核^[15]。在形核过程中对空气的溶解进行了研究。对水中空气的饱和摩尔分数的研究发现, 在沸腾初期时间上和温度上只比室温条件下小 $0.01\mu\text{s}$ 和 0.4K 。在热传导表面润湿性不好的情况下, 沸腾温度降低, 并且随着沸腾温度降低压力升高, 因此应该保持热传导表面良好的润湿性^[16]。

在 Asai^[17]的研究中, 集中从理解沸腾现象的视角促进分析泡沫的行为、从热流的方向考虑解决泡沫存在时间等问题、基于 Skripov 的研究成果以及真实测量的泡沫的行为。在这篇文章中, Asai 现有的研究结果在试验上同样优秀, 比如从水平方向观察泡沫的形成比上述提及的限于理论思考的要好。直到 1992 年, Asai 一直开展热喷墨法的相关研究, 发表了通过对比试验用 Navier - Stokes 方程计算流体的行为, 并将黏度与表面张力考虑在内, 把其应用于流动路线的设计。在这之后 Asai 就没有突出的研究活动了^[18]。

虽然佳能公司被认为是热喷墨技术的发明者, 但是作为在几乎同时对热喷墨技术展开研究的惠普公司在全世界市场都具备压倒性的优势。但是, 关于惠普公司的研究工作没有过多的出版物, 虽然在工业活动中, 企业文化被认为相对于科学研究更应被受到重视。Allen 等人^[19]考虑到, 1985 年热喷墨技术的黎明期,

惠普公司杂志描述的关于沸腾的文章饱受异议，比如观察到的热喷墨技术中的沸腾现象但不能用常规的沸腾理论给予解释，加热器与墨水之间的表面边界线是不均匀的，也有可能是加热器表面的孔造成的选择性沸腾。

3.5 热喷墨技术喷绘机理

图 3.4 所示为电脉冲过热状态下产生的高温和压力的变化简图，如图所示，电加热器由电脉冲波形驱动，热传导表面温度急剧升高 300°C ，伴随着巨大压力的产生，泡沫开始形成和长大，随后长大的泡沫开始收缩。当泡沫的体积变为 0 时，又产生一个巨大的压力，此时泡沫的作用解释如下。

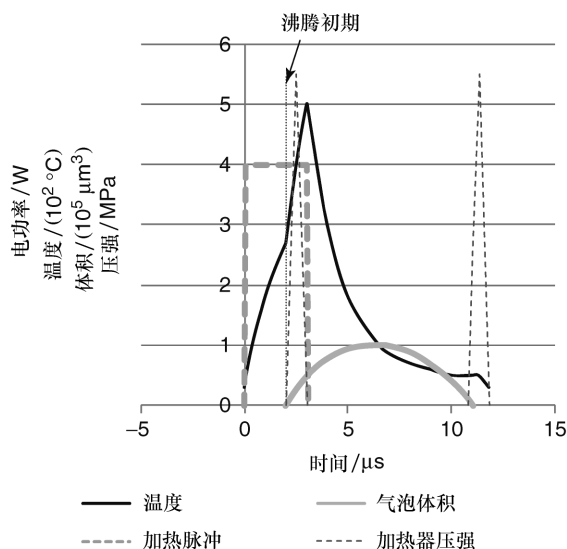


图 3.4 热喷墨技术原理与脉冲加热、温度、压力和泡沫体积分数的关系图

由于快速加热，液体（水）的过热极限导致泡沫的内压达到几兆帕，作为一个冲击力作用于整个加热表面^[17]。基于这个力泡沫开始长大，并在惯性作用下继续发展，最终从喷嘴处喷墨。泡沫的内压力由真空态降至标准大气压，由于外部大气压和流体阻力的不同，气泡停止运动并开始破裂。

当气泡消失后，高速运动的墨水气液表面与热传导表面相互作用，冲击力又一次发生作用。这是发生在热传导表面中央区域的空穴作用现象，这种现象反复在热传导表面出现会导致机械的损坏和加热器的损毁。

3.6 热喷墨（TIJ）的基本喷射行为

热喷墨基本喷射特点包括：①喷墨动力与输入加热器的能量相关；②喷墨后油墨的填充速度，换句话说，重复反应频率；③对温度 and 环境的依赖。

还有其他很多评价项目，如喷嘴周围墨的干燥速度与温度、湿度的关系，喷射方向与喷射器数量的关系，墨的性能与压力的关系，墨道中泡沫的形成，寿命，以及如何除去等。这里主要对①、②、③及一些提及的典型特点进行描述。

3.6.1 输入能量的特点

图 3.5 显示了墨水滴体积和速度与加热器热量输入的关系。热喷墨的一般特征是在低能量一侧开始喷射后，墨水滴体积与速率都突然增加，随后发生饱和。电脉冲宽度很短但是热度很高，这提供了更高的加热速度，有助于喷射开始之后墨水滴体积和速度的骤升和骤降。换言之，加热速率在改变墨水滴体积和速度上扮演非常重要的角色。

通常，用压电喷嘴和热感型印刷机打印时，打印点直径的大小随着输入能量而改变，但是用热喷墨打印时，由于上述特点，打印点的直径不会改变。这个饱和和度特征是最受欢迎的特征，因为这意味着图像受环境和噪点的影响会变得很小。另外，为了改变墨点的大小并达到自然而有层次，调整输入能量来改变泡沫的生成是不可取的。

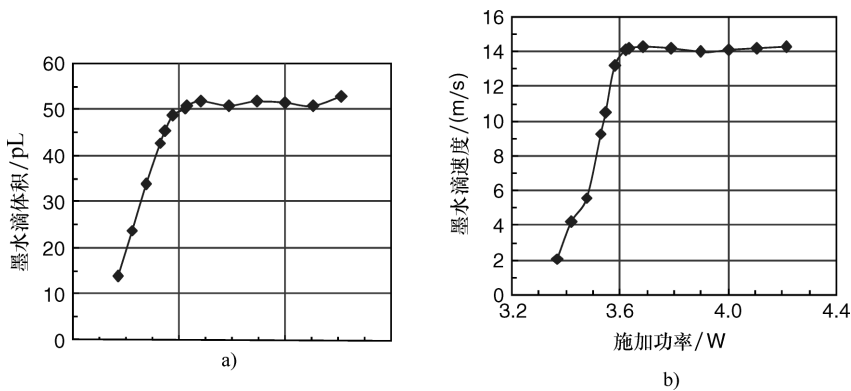


图 3.5 施加功率下喷射特征
a) 墨水滴体积 b) 墨水滴落速度

3.6.2 频率特性

图 3.6 显示了墨水滴体积和速度随频率改变的变化。随着频率的增加，墨水滴体积在稳定范围之外略微增加，之后开始减少。墨水滴速度以同样的方式增加。在此之前墨水滴体积的略微增加被认为是由重复喷射时的声共振和结构共振产生的。此外，喷嘴儿尖端的延伸率也导致了滴落速率的增加。

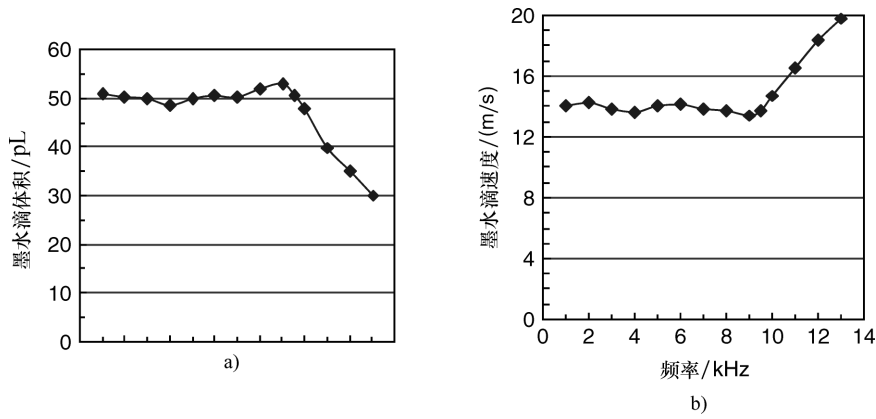


图 3.6 a) 墨水滴体积和 b) 墨水滴落速度随频率改变的变化

3.6.3 温度的影响

图 3.7 显示了打印头不同以及打印头一体的墨水温度的增加导致的喷墨过程中墨水滴体积的变化。热喷墨过程中墨水滴体积以固定速率增长的原因是和温度息息相关的。

因此，如上所述，应该通过控制温度来调整墨水滴体积进而调整墨点直径。通过多重电脉冲可以达到这个目的，换言之，通过前置脉冲预热油墨可以调整墨水滴体积，并且可以在高温侧保持高温，即使环境温度是变化的。

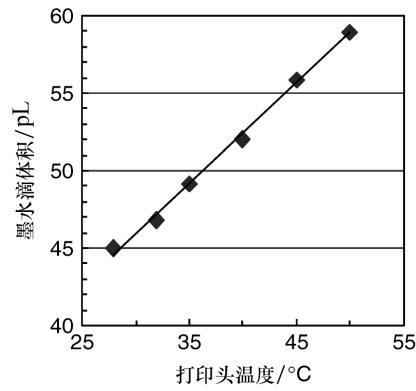


图 3.7 墨水滴体积与温度的关系

3.7 模拟分析热喷墨行为

事实上,打印头是基于回归方法而设计的,并且通过制造和评估。然而,流体路径规模变化和普遍差异,或者换句话说,当设计值被故意转移,研究喷嘴的影响时,在减少时间和金钱的方面,模拟试验是极为有效的。在热喷墨中,关注点自然在热分析和流体分析上,所用的工具也是通常的模拟工具。

3.7.1 基于有限元方法的圆柱热传导计算(有限元分析软件:Ansys)

为了分析热喷墨系统中加热器设计尺寸、层次结构、热效率、整体升温芯片,用有限元分析软件进行热模拟是非常有效的。在模拟中,可以用单位时间内获得的热密度 $Q(z, t)$, 通过求解下面的热传导方程得到温度分布 $T(z, t)$:

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} - \frac{\lambda}{c\rho} \Delta T(z, t) = \frac{1}{c\rho} Q(z, t)$$

式中, T 为温度; t 为时间; λ 为热导率; c 为比热容; ρ 为密度。

方程的右侧表示当计算其他部件温度时以加热器作为热源,分别在不同级别下,等温方程右侧设为0,确定其温度。图3.8所示为热量计算模型。受限热计算的主要由加热器组成的图层,加热器上方电气绝缘层与流动方向一致(z 方向),钽保护层、墨水、热敏电阻层方向在加热器和硅基板下方。作为边界条件,设定计算时间为,空间的扩张在程度上生成的热量达不到边界时。

3.7.2 基于有限微分法的射流自由边界计算(软件:Flow3D)

基于泡沫形成和长大的喷墨行为,为了分析包括喷嘴直径流体通路的设计方式、墨滴喷射体积、喷射速率和其他流体性能,用Flow3D建立流体模型是非常有效的。

Flow3D 是美国洛斯阿拉莫国家试验室 C. W. Hirt 创建的 Flow 科技开发的产品, Hirt 提出了流体体积 (VOF) 法。VOF 法是一个可以预测气液界面动态特性的方法。流体分析中的基本公式是基于质量守恒的连续欧拉公式,如下所示:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

式中, ρ 为密度; t 为时间; $\mathbf{v}$ 为流速矢量。

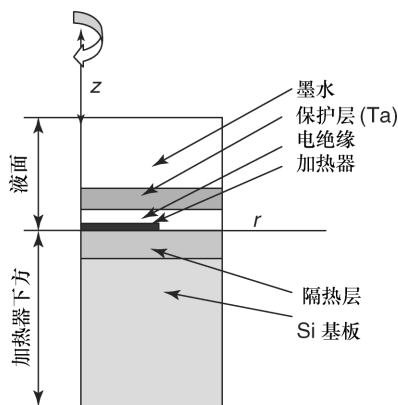


图 3.8 热传导模拟模式 (Ansys)

纳威尔 - 斯托克斯 (Navier - Stokes) 方程如下:

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \text{grad}) \mathbf{v} \right] = -\text{grad}P + \rho \mathbf{F} + \mu \Delta \mathbf{v} + \left(\eta + \frac{1}{3}\mu \right) \text{grad}(\text{div} \mathbf{v})$$

式中, P 为压强; F 为单位质量的外力; μ 为剪切黏度; η 为体积黏度。

与 VOF 法相结合可以计算出空气中墨滴的喷出。

墨滴滴落行为基于有限差分法的数值分析条件如图 3.9 所示, 在这里流程、喷嘴、喷射出的墨水滴落区域建立二维直角坐标系, 包括在空气一侧自由出入边界, 在流程墨水入口一侧恒压边界, 以及其他边的边界。喷射区域大小与分析得出的墨水滴落区域大小一致。作为初始条件, 加热器表面的蒸气泡沫推测是基于一定温度、气压、体积下克拉贝隆 - 克劳修斯 (Clapeyron - Clausius) 等温方程形成。

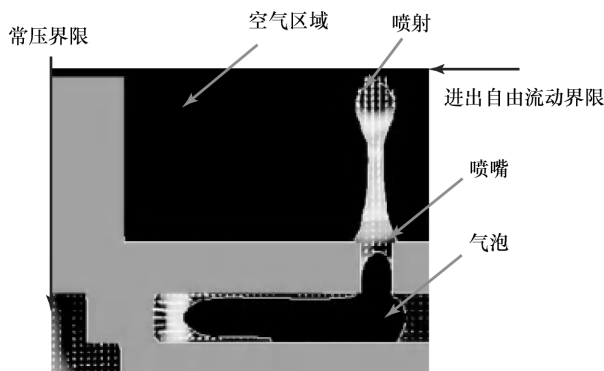


图 3.9 喷墨的模拟模型 (Flow 3D)

3.8 热喷墨技术可靠性问题

Ikeda^[22]关于热喷墨技术打印头可靠性提出了如下 7 个问题:

- 1) 由于空化加热导致的加热器故障;
- 2) 由于热应力导致的加热器故障;
- 3) 加热器表面墨水烧焦;
- 4) 喷嘴中参与气泡;
- 5) 由蓄热和油墨腐蚀造成的电极故障;
- 6) 墨水造成的喷嘴阻塞;
- 7) 墨水黏度增大造成的喷射失败。

Ikeda 等人把 1)、2)、3) 和 5) 归类为硬故障, 即不可恢复故障, 把 4)、6) 和 7) 归类为软故障, 即可以通过维护等措施恢复的故障。

这些问题中, 1)、2) 和 5) 的主要解决对策包括改进打字头的制作工艺以及使用寿命的延长。维护技术和防止墨水变干的技术也在研究中, 同样的, 4)、6) 和 7) 问题的改进也在进行中。

其中 3) 被称作“kogation”, 是一个很特殊的导致打印质量退化的问题。kogation 源于日语名“koge”或“scorch”, 代表佳能、惠普和 Chang^[23]的研究组, 并变得普遍化。

换言之, 这是一个基于热喷墨加热器传导脉冲加热出现的墨水快速沸腾现象的问题, 热传导表面的残余累积归因于反复高频加热墨水的热分解, 如图 3.10 所示, 残余的墨水被烧焦, 喷射阻力下降, 从而导致了如图 3.11 所示图像质量的退化。

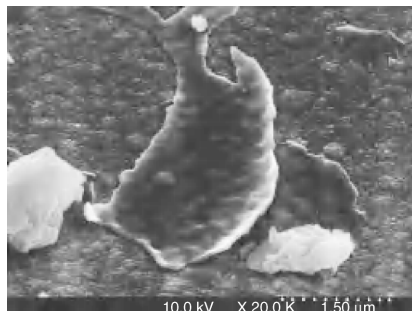


图 3.10 加热器上烧焦的墨水残余物例子

在热喷墨技术中, 以加热器加热为基本原理, 加热墨水作为记录液体, 这是一项无法避免的基本原则, 因此 kogation 被认为是热喷墨系统中一个基本的问题。

这个问题已经通过各种方法被解决, 比如选择调整墨水的组成, 早期的热喷墨产品把墨水和喷头做成一个整体并在问题出现前更换它们。

但是, 墨水材料选择自由度的减少以及纯化墨水所带来的成本的增加在价格竞争中是不利的, 并且从全球环境角度来看一次性喷墨头也是不被赞成的。对于这个问题的应对, Morita 等人^[24]提出了一种应用恢复脉冲来消除 kogation 残渣以达到延长寿命的技术。

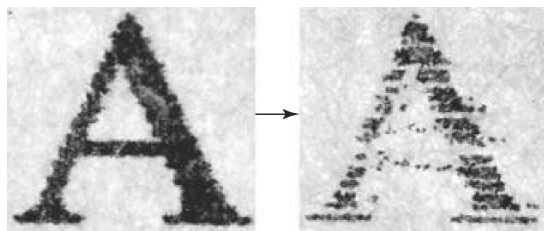


图 3.11 由于 kogation 现象导致的打印质量下降

3.9 热喷墨技术现状和展望

截至 2002 年, 关于基于小墨滴带来更高图片质量的竞争, 爱普生公司达到了 1.8pL, 佳能公司达到了 2pL。在 20 世纪 90 年代后期, 热喷墨打印机变得普

及使得墨滴更小以使得增加图像质量进展迅速,但是减小到2pL就停滞了。主要的解释为使墨水滴体积变得更小是没必要的,因为点的直径已经达到了人眼的分辨能力。

这样,用更小的液滴提高图片质量、特殊的热喷墨用纸、稀释的三色油墨等,打印头快速宽屏数组,基于集成电路技术减少成本,都已在热喷墨技术中得到实现。下一阶段的研究在于节能方面,比如基于与压电技术相反的淘汰保护层的研究,但热喷墨技术仍限制于应用研究,以之为代表的如2007年惠普公司发布的TIJ-MFP,来到了一个技术停滞期。

然而2007年澳大利亚的Silverbrook公司关于热喷墨技术做了一个轰动的声明^[2]。宣布了一个超级墨盒,高速,1600dpi整体5色打印头。全世界为其结构所惊愕,因为加热器是漂浮在墨水上的,并且对于所有颜色打印头打印宽度小于1mm这一事实更加令人吃惊。不仅仅是新发现,非常规的策略和动机利用了精密处理工艺,并超过了惠普和佳能公司非常大的利润是值得尊重的。虽然这款产品直至2010年仍未问世,但预计很快就会公布。

在未来,预计纸张打印终会像卤化银相片一样越来越少。另一方面,热喷墨技术的工业应用被积极研究,如用在液晶制造业中的流体喷射装置,以及再生医学中等。如上所述,由于压电技术在寿命和喷射物选择自由度方面比热喷墨技术更优秀,因此预期压电技术会成长而不是热喷墨技术发展,成本优势将被投入现有的市场,或换句话说,家用、照相和宽格式作为热喷墨技术更稳定地延续。

外加个人计算机的普及和20世纪末出现的因特网,会不会使得热喷墨打印机如彗星一样转瞬即逝?笔者对美好的未来心存感激,因为这同时带来了技术的发展。

注意,在本章中出现的所有公司和产品名字,都为各自公司的商标或注册商标。

参 考 文 献

1. Tseng, F.-G. (1998) A novel micro-injector with virtual chamber neck? 11th IEEE Workshop on MEMS, Heidelberg, Germany, p. 25.
2. Silverbrook, K. (2007) Memjet, a 1600 dpi pagewidth inkjet technology which features cost competitiveness with scanning inkjet in home, office, and wide format applications. 30th Global Ink Jet Printing Conference, Prague, Czech, March 21, 2007.
3. Pavlov, P.A. and Skripov, V.P. (1965) Boiling of a liquid with pulsed heating, 1. Hot-wire method of experiment. translated from *Teplofizika Vysokikh Temp.*, 3 (1), 109–114.
4. Skripov, V.P., Pavlov, P.A., and Sinitsyn, E.N. (1965) Heating of liquids to boiling

- by a pulsating heat supply, 2. Experimental with water, alcohols, n-hexane and nonane. translated from *Teplofizika Vysokikh Temp.*, 3 (5), 722–726.
5. Pavlov, P.A. and Skripov, V.P. (1970) Kinetics of spontaneous nucleation in strongly heated liquids. translated from *Teplofizika Vysokikh Temp.*, 8 (3), 579–585.
 6. Skripov, V.P. and Pavlov, P.A. (1970) Explosive boiling of liquids and fluctuation nucleation. translated from *Teplofizika Vysokikh Temp.*, 8 (4), 833–839.
 7. Skripov, V.P. (1974) *Metastable Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., p. 101.
 8. Derewnicki, K.P. (1985) Experimental studies of heat transfer and vapor formation in fast transient boiling. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 28 (11), 2085–2092.
 9. Sinha, D.N., Brodie, L.C., and Semura, J.S. (1987) Liquid to vapor homogeneous nucleation in liquid nitrogen. *Phys. Rev., B*, 36 (7), 4082.
 10. Iida, Y., Okuyama, K., and Sakurai, K. (1993) Peculiar bubble generation on a film heater submerged in ethyl alcohol and imposed a high heating rate over 107 K/s. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 36 (10), 2699.
 11. Iida, Y., Okuyama, K., and Sakurai, K. (1994) Boiling nucleation on a very small film heater subjected to extremely rapid heating. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 37 (17), 2771–2780.
 12. Okuyama, K., Tsukahara, S., Morita, N., and Iida, Y. (2004) Transient behavior of boiling bubbles generated on the small heater of a thermal ink jet printhead. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 28, 825–834.
 13. Okuyama, K., Mori, S., Sawa, K., and Iida, Y. (2006) Dynamics of boiling succeeding spontaneous nucleation on a rapidly heated small surface. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 49 (15–16), 2771–2780.
 14. Asai, A., Hara, T., and Endo, I. (1987) One-dimensional model of bubble growth and liquid flow in bubble jet printers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (10), 1794–1801.
 15. Asai, A., Hirasawa, S., and Endo, I. (1988) Bubble generation mechanism in the bubble jet recording process. *J. Imaging Technol.*, 14 (5), 120–124.
 16. Asai, A. (1989) Application of the nucleation theory to the design of bubble jet printers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (5), 909–915.
 17. Asai, A. (1991) Bubble dynamics in boiling under high heat flux pulse heating. *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, 113, 973–979.
 18. Asai, A. (1992) Three-dimensional calculation of bubble growth and drop ejection in a bubble jet printer. *Trans. ASME, J. Fluids Eng.*, 114, 638–641.
 19. Allen, R.R., Meyer, J.D., and Knight, W.R. (1985) Thermodynamics and hydrodynamics of thermal ink jets. *Hewlett-Packard J.*, 36 (5), 21–27.
 20. Chang, L.S. Moore, J.O., and Eldridge, J.M. (1993) Overcoat failure mechanisms in thermal ink jet devices. The 9th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Japan Hardcopy '93, pp 241–244.
 21. Hirt, C.W. and Nichols, B.D. (1981) Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *J. Comput. Phys.*, 39, 201–225.
 22. Ikeda, M. (1985) I.G.C. 18th Annual Conference on Ink Jet Printing, Amsterdam.
 23. Chang, L.S. (1989) Effects of kogation on the operation and lifetime of bubble jet thin-film devices. *Electrophotography*, 28 (1), 2–9.
 24. Okuyama, K., Morita, N., Maeda, A., and Iida, Y. (2001) Removal of residue on small heaters used in TIJ printers by rapid boiling. *Therm. Sci. Eng.*, 9 (6), 1–7.
 25. Morita, N., Hiratsuka, M., Hamazaki, T., Usami, H., Kondoh, Y., Fukunaga, H., Ikeda, H., Inoue, N., and Yamada, S. (2008) Pulse and temperature control of thermal ink jet printheads without a heater passivation layer. *J. Imaging Sci. Technol.*, 52 (2), 020503-1–020503-5.

第 4 章 高分辨率电流体动力喷墨

Park Jang – Ung 和 John A. Rogers

4.1 简介

虽然商业中可用的热/压电喷墨系统在很多领域有广泛应用，粗印刷分辨率是指对最窄的线或是最小的点的直径可以重复打印来定义的，是 $10 \sim 30\mu\text{m}$ ，这个范围对于许多潜在用途来说还是太大了^[1-5]。使用内径较小的喷嘴可减小液滴尺寸，提高分辨率，但是随着喷嘴口径的减小，打印头内的压力就要增大，以克服更大的液滴表面张力和黏滞力，阻止液滴喷出。减小喷头尺寸可以提高热喷墨和压电喷墨打印头的分辨率，但如何增加喷头内压和减小液滴阻力就成了研究难点^[1]。

电流体动力喷墨打印技术使用电场将液滴喷射到基板上，代替了热能或声能，通过提高电场力，增加电场强度，就可以使液滴从更小口径的喷头正常喷出。这种技术最早应用于图形艺术领域^[6-9]，分辨率适中（使用 $\geq 50\mu\text{m}$ 直径喷头可打印 $\geq 20\mu\text{m}$ 直径的点）。最近的研究表明，当使用纳米喷头时，打印分辨率更高（达到亚微米级），这开启了电流体动力喷墨打印技术新的应用领域，包括电子领域，后续内容将详细描述^[10-13]。

4.2 打印系统

图 4.1 所示为高分辨率电流体动力喷墨打印系统示意图。喷嘴与腔体之间通过毛细管相接，注射泵或气动压力调节器负责将腔体中的墨水提供给喷嘴，形成一个悬挂式墨水弯液面。毛细管喷嘴外包覆一层薄金属层作为电极应用于电场。印制基板安装在可以移动的导电板上，距离喷嘴下方约 $100\mu\text{m}$ 。在电场作用下，喷墨开始时，导电板要接地。喷嘴内径范围为 $300\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$ ，这些直径可以扩展到比商业用热或压电喷墨打印机更小的尺寸，甚至是纳米尺寸的液滴，有利于电场的集中。另外，从尖锐喷嘴头的集中电场所产生的低电压和电场分布相结合，可以将放置在基板上液滴的横向移动最小化。

在电场作用下，移动电荷在喷嘴口的半球形液滴上聚集，相同极性电荷间的排斥力促使液体表面产生静电力，使液滴形状从半球形变为锥形（泰勒锥形），如图 4.2 所示^[14,15]。在一定电场强度下，静电应力超过液体表面张力，极细的液柱从锥形顶点喷向印制基板^[15]。在喷射过程中，电荷不断从喷嘴处流失，使

得静电应力减小,毛细管喷嘴在自身压力作用下,液滴恢复为半球形(见图4.3)。虽然系统普遍使用直流电,但电荷的积累、锥形液滴的形成、喷射、液滴形状恢复等循环过程,都是以脉冲形式进行的。电压系统和打印平台的运动相结合,共同构成了电流体喷墨打印系统。

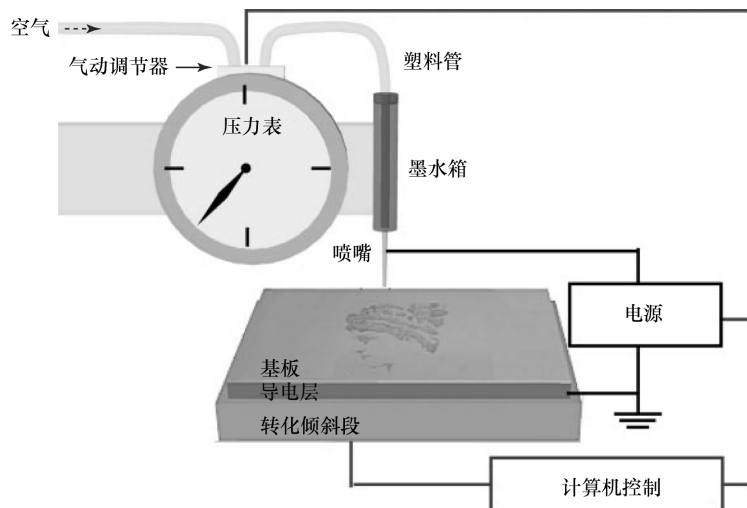


图 4.1 高分辨率电流体动力喷墨打印系统示意图

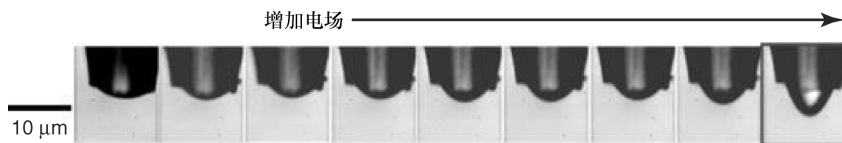


图 4.2 随电场增加液滴形状变化示意图

(引自参考文献[14]。Mishra et al. (2010), J. Micromech. Microeng., 20 (9), 095026, Copyright IOP Publishing Group)

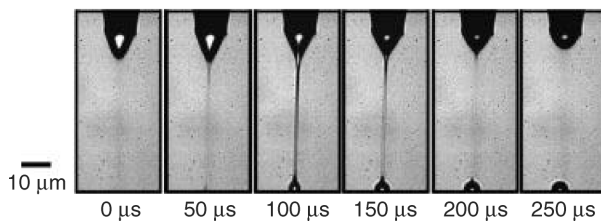


图 4.3 电流体动力喷墨时液滴锥形随时间的变化及打印点效果图像

4.3 喷射运动控制

单喷头电流体动力喷墨打印系统的打印速率,由喷射的体积和喷射物数量决定,喷头处的墨水蒸发速率可忽略不计。在这个系统中,喷墨打印速率通过电场

力、毛细管压力、外加空气压力的平衡来控制, 见 Poiseuille 公式^[15,16]:

$$Q \approx \frac{\pi d_N^4}{128\mu L} \left[\Delta P + \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 - \frac{4\gamma}{d_N} \right] \quad (4.1)$$

式中, Q 为流速; ΔP 为压强差; μ 为墨水的黏滞系数; ε_0 为真空介电常数; γ 为墨水和大气界面的界面张力; E 为电场强度; d_N 和 L 分别是喷嘴的直径和长度。

喷嘴尖端的电场强度 E 可以近似的用一条射线垂直于一个平面对电极来估计^[17,18], 根据 $E = 4V_0 / [d_N \ln(8H/d_N)]$ 。 H 和 V_0 为喷头和基板间的间距和工作电势。当液滴呈半球形时, 喷嘴管内的毛细管压力近似于 $4\gamma/d_N$ 。由式 (4.1) 所示, 电场强度 ($\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2$) 和压力差 (ΔP) 的方向与喷墨方向相同, 毛细管压力 ($4\gamma/d_N$) 方向与喷墨方向相反, 这导致半球形液滴会向喷嘴里回缩, 为启动喷墨过程 ($Q > 0$), 电场强度 ($\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2$) 和压力差 (ΔP) 的总和应大于毛细管压力 ($4\gamma/d_N$), 启动喷墨的最小电压值可通过式 (4.1) 计算。

当外加电压逐渐增加超过开始喷射所需的最小电压时, 喷墨的脉冲频率 (f) 也随着上升, 可达到上千赫。在充满电荷的液滴表面, 表面张力和电场力的差不断变化, 造成毛细管波动, 脉冲频率 (f) 与这种波动有关。在一定的压差 ΔP 的条件下, f 和 E 的关系可由缩尺定律表示^[15,19]:

$$f \propto \sqrt[4]{\frac{\varepsilon_0^3 E^{1.5}}{\rho^2 \gamma d_N^{0.75}}} \quad (4.2)$$

式中, ρ 为密度, 其中 ΔP 可以影响 f ; E 为常数时, 在千赫范围内 f 可以随着 ΔP 进一步增加, 但是 ΔP 的增加又会加宽射流的直径和相应增加液滴尺寸^[15]。

本章节所涉及的基础物理知识和工艺原理也可用于打印系统性能的提升。使用高频率脉冲, 可实现高打印速率和优良打印分辨率。使用低压喷射, 在较高电场的前提下, 控制一定的脉冲频率, 可实现更高的分辨率。

4.4 按需打印模式

由前面的内容可知, 脉冲喷射的频率 (f) 通过调节直流电压大小来控制。基板的移动速率和喷头的扫描频率 f 决定了相邻打印点的间距, 单个打印液滴的位置无法有效控制^[11]。为解决这个问题, 可使用脉冲信号代替直流电信号来控制开启电压的启动和关闭, 这样, 每一个独立的打印液滴都能由计算机直接控制。这种打印模式即按需打印 (Drop-on-Demand), 根据需求滴落打印模式, 可以有效改善液滴定位。

这种打印模式发展的核心工艺是不降低打印频率(f)。在固定电压的基准上,叠加短促的高脉冲电压,可以使频率达到千赫级,如图4.4所示。高脉冲电压诱导液滴喷射,较低的固定电压控制液滴的电荷聚集、锥形形变、形变回复等过程的循环。固定电压要尽量低,在不施加脉冲电压时不至于引发喷射;脉冲电压要足够高,确保在很短的脉冲时间内完成喷射的引发。

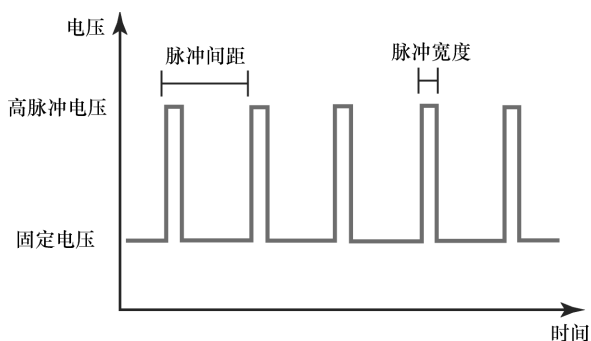


图4.4 在喷墨过程中,时间-电压曲线示意图(反应高频脉冲电压和基准电压情况)

在按需打印模式中,打印液滴间距(s_d)由脉冲间隔和基板移动速率决定: $(s_d) = \text{脉冲间隔} \times \text{基板移动速率}$ 。打印液滴的直径由脉冲宽度、喷头尺寸和压力差控制。通过增加脉冲宽度,在单个脉冲时间内能打印一行点,同样,也可以让很多液滴喷向基板的同一个位置,打印出更大的点。因此,最终的打印点尺寸由每个脉冲阶段喷射的液滴数量决定,与脉冲时间有关。如图4.5所示为按需打

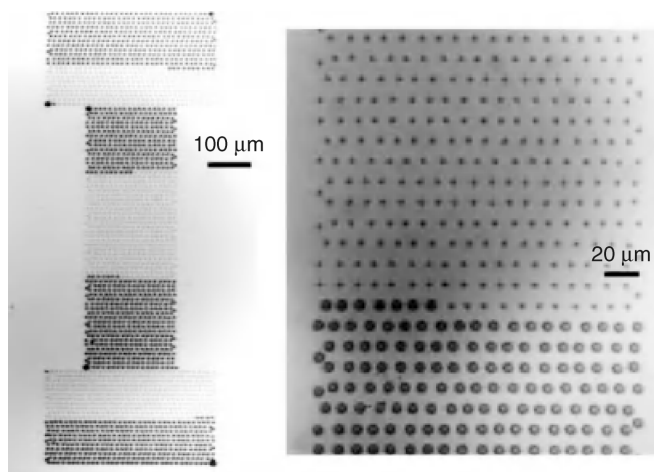


图4.5 按需打印图案,喷头内径为 $5\mu\text{m}$,控制方式为改变脉冲宽度,墨水为紫外固化的聚氨酯预聚物,打印点直径约为 $4\mu\text{m}$ 和 $8\mu\text{m}$,点间距约为 $16\mu\text{m}$ (引自参考文献[14]。Mishra S. et al. (2010) J. Micromech. Microeng., 20 (9), 095026, Copyright IOP Publishing Group)

印图案的光学显微照片，打印过程中保持一定的脉冲间隔，使用两种不同的脉冲宽度打印出尺寸不同的点（ $500\mu\text{s}:4\mu\text{m}$ ； $2500\mu\text{s}:8\mu\text{m}$ ）。综上，打印分辨率可以在打印输出中自由控制，不需要改变压力和喷头尺寸。

4.5 多用途喷墨材料和分辨率

打印墨水中必须要含有移动电荷，这样才能使电流体动力喷墨过程发生，甚至很小的电荷浓度就足以引发喷墨过程。例如，墨滴的电导率范围在 $10^{-13} \sim 10^{-3}\text{S/m}$ ，跨越了 10 个数量级，依然能引发喷墨过程^[20]。可用于电流体喷墨打印系统的墨水，包括各种多功能的有机、无机材料，例如纳米固体悬浊液^[10-12]。图 4.6a 和 b 所示为使用聚合物水基悬浮液（PEDOT: PSS）打印的字母形状点阵，该悬浮液包含聚合物和绝缘的聚氨酯预聚物。图 4.6c 和 d 所示为 1-辛醇溶剂悬浮液打印出的图案，悬浮质为硅颗粒（平均粒径 3nm）和单晶硅棒（长 $50\mu\text{m}$ ，宽 $2\mu\text{m}$ ，厚 $3\mu\text{m}$ ）。另外，如图 4.6e 所示，以铁蛋白催化剂悬浮液为墨水，退火 ST 切石英为基板进行打印后，再经过化学气相沉积（CVD）过

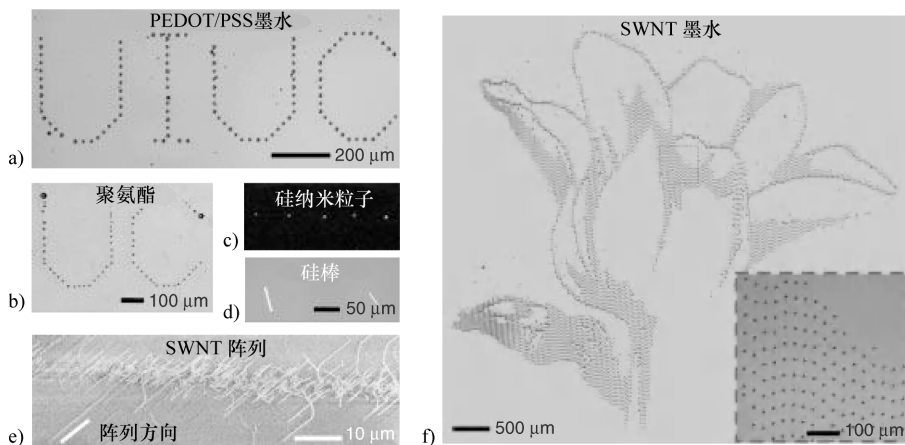


图 4.6 使用不同墨水打印的光学显微镜和 SEM（扫描电子显微镜）图片

- a) 使用导电聚合物 PEDOT: PSS 打印的点阵，平均直径为 $10\mu\text{m}$
- b) 使用光固化聚氨酯聚合物打印的点阵，平均直径为 $10\mu\text{m}$
- c) 硅纳米粒子荧光图谱（平均粒径为 3nm），入射波长为 680nm，打印点直径约为 $4\mu\text{m}$
- d) 1-辛醇溶剂悬浮液，单晶硅棒打印光学显微图片
- e) 以铁蛋白催化剂悬浮液为墨水，退火 ST 切石英为基板，经过 CVD 过程制备出平行排列的 SWNT 阵列 SEM 照片 f) 不使用催化剂，将 SWNT 和表面活性剂加入水基悬浮液中进行打印制备出 SWNT 阵列的照片（引自参考文献 [10]. Park, J. - U. et al. (2007)

Nature Mater., 6 (10), 782-789, Copyright Nature Publishing Group)

程,即可制备出在该石英基板上平行排列的单壁碳纳米管 (SWNT)。如图 4.6f 所示,在不使用催化剂的条件下,将 SWNT 和表面活性剂加入水基悬浮液中进行打印,也能制备出 SWNT 阵列。图 4.6 所示的两个样品,使用内径 $30\mu\text{m}$ 喷头,打印点直径约为 $10\mu\text{m}$ 。

打印分辨率可通过喷嘴尺寸控制,使用小内径的喷嘴可以使分辨率达到亚微米级^[10,11]。如图 4.7a 所示为光学显微镜下的肖像打印图,使用聚氨酯为墨水,500nm 内径喷嘴,打印点直径为 490nm。如图 4.7b 所示,使用 300nm 内径喷嘴,点直径能减小到 100nm 以内。以上试验结果表明,电流体喷墨打印分辨率可达到纳米级,远优于传统热喷墨和压电喷墨系统。

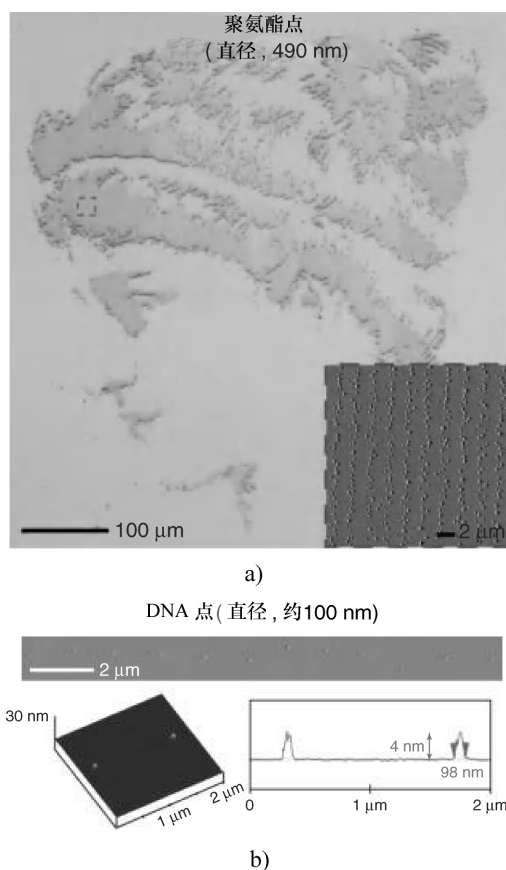


图 4.7 高分辨率电流体动力喷墨打印图片

a) 光学显微镜下的肖像打印图, 聚氨酯为墨水, 打印点直径小于 490nm (引自参考文献 [10]。

Park J. - U. et al. (2007) Nature Mater., 6 (10), 782-789, Copyright Nature Publishing Group.)

b) 使用 DNA (单链) 悬浮液打印的原子力显微镜 (AFM) 图片, 打印点直径约为 100nm (引自参考文献 [11]。

Park J. - U. et al. (2008) Nano Lett., 8 (12), 4210-4216, Copyright American Chemistry Society)

4.6 在电子和生物领域的应用

电流体喷墨打印技术最大的吸引力在于具有极高的分辨率，兼容各种类型的墨水。很多关键而复杂的部件如用于源极、漏极、栅极的晶体管和连接线，都能用该打印系统经过复杂设计后制备，如图 4.8a 所示为一个环形振荡电路的电极图案^[10]。具体制备中，聚合物刻蚀剂被用作墨水，聚合物会刻蚀预涂金属层的非保护区，之后将聚合物去除，便可获得精细的电极图案，最小的线宽不到 $1\mu\text{m}$ ，如图 4.8a ~ c 所示。短沟道（源极和漏极的间距）很重要，因为它们能够加强电流交变速率，提升电流输出。如图 4.8c 所示，直接打印的最短沟道可以达到 900nm ，并且没有必要使用常规喷墨打印中的拓扑润湿辅助工艺。当今，利用光刻技术大量生产的商用型有源矩阵液晶显示器中的非晶硅薄膜晶体管，其短沟道约 $2\mu\text{m}$ ^[13,21]，可见电流体喷墨打印技术对于短沟道制备的优越性，其高精度是传统打印技术无法比拟的。

刻蚀打印的方式有局限性，其要求金属层沉积、刻

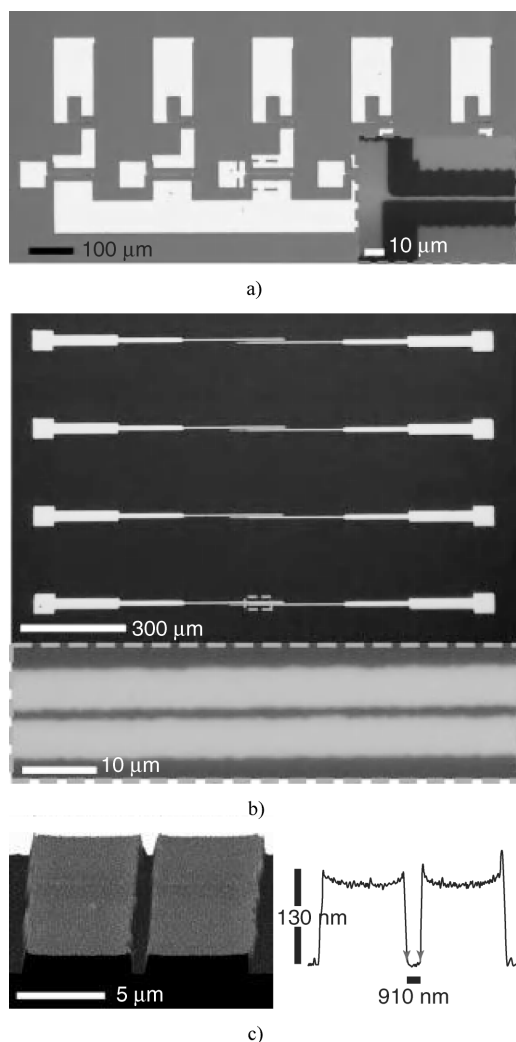


图 4.8 电流体动力喷墨打印制备的晶体管环形振荡电路电极

a) 环形电极图案，含局部放大图 b) 晶体管源极/漏极对示意图，电极之间的沟道长约为 $1\mu\text{m}$ c) 电极对具体位置的 AFM 图像
(引自参考文献 [10]。Park J. - U. et al. (2007) Nature Mater., 6 (10), 782-789, Copyright Nature Publishing Group)

蚀，刻蚀剂去除这些过程分步进行，将纳米颗粒加入悬浮液墨中，便可直接一步打印出电极图案。高的比表面积使纳米金属颗粒熔点降低，简单的加热就能使颗粒熔化为均匀的金属线，甚至可以在软塑料基板上进行打印（粒径 3nm 的银颗粒只有 130℃）。使用柔性聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）基，银源/漏电极就可用这种方式打印制备^[13]，其最小线宽约 2μm，短沟道约 1μm。

可以用电流体喷墨打印出的电极来制造柔性晶体管阵列，具体如图 4.9 所示^[10]。在工艺中，SWNT 阵列作为晶体管沟道，源极和漏极使用不同沟道长（ L ）打印。图 4.9a 和 b 所示为设备和源极/漏极 SWNT 阵列示意图，管阵列密

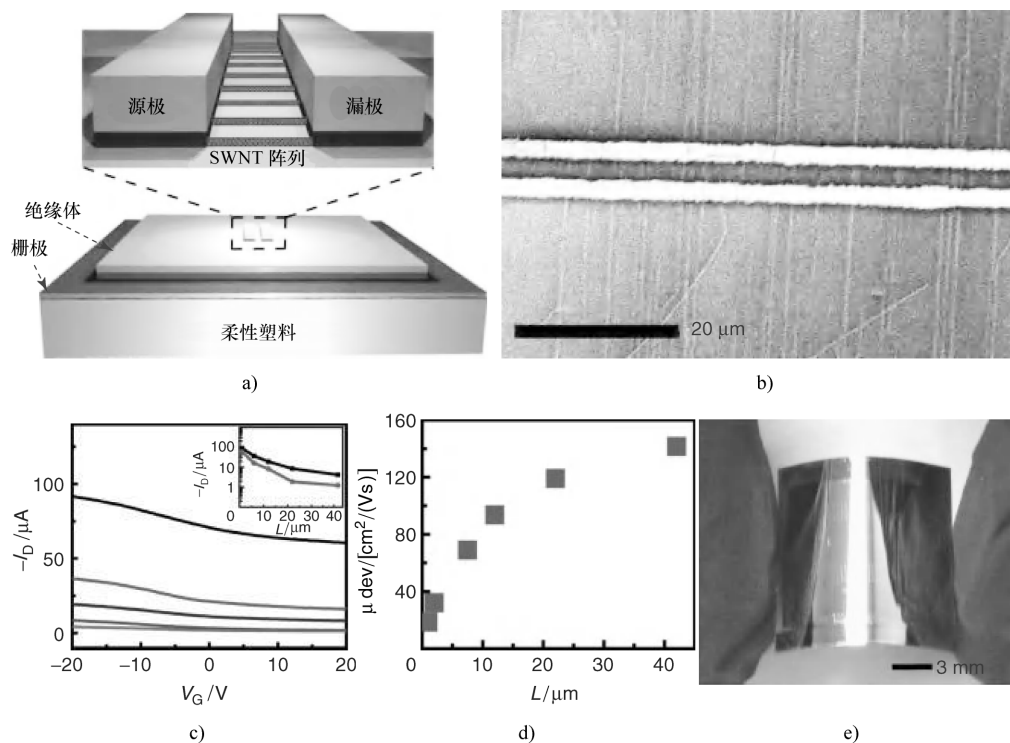


图 4.9 在塑料基板上打印的 SWNT 阵列

a) 电流体动力喷墨打印的线路布局图，描述了源极和漏极的位置关系

b) 通过源极/漏极连接成的 SWNT 阵列的 SEM 照片

c) $I_D - V_G$ 曲线， I_D 输出随 L 增加，

$L = 1\mu\text{m}, 6\mu\text{m}, 12\mu\text{m}, 22\mu\text{m}, 42\mu\text{m}$ ，从高到低变化，源极漏极沟道宽 $W = 80\mu\text{m}$ ，

$V_D = -0.5\text{V}$ 。插图所示：黑线、灰线分别表示在开和关的条件下，电流与 L 的函数

d) 设备的线性迁移关于 L 的曲线 e) 柔性 SWNT 图片（引自参考文献 [10]）。

Park J. - U. et al. (2007) *Nature Mater.*, 6 (10), 782 - 789, Copyright Nature Publishing Group)

度约为 $2.5 \text{ SWNT}/10\mu\text{m}$ 。图 4.9c 所示为设备的 $I_D - V_G$ 曲线, I_D 输出随 $1/L$ 增加, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 在 $1.5 \sim 4.5$ 内。在 SWNT 阵列中, 半导体管和金属管同时存在, 金属管的引入致使 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 下降。

然而, 电击穿过程会去除金属管, 导致比值进一步下降超过 $10^{4[10,22]}$ 。设备的线性迁移随 L 而增加, L 变化范围是 $1 \sim 42\mu\text{m}$, 迁移范围是 $20 \sim 141\text{cm}^2/(\text{Vs})$ (见图 4.9d), 由于 SWNT 和源极/漏极之间的接触电阻, 迁移也随 L 而减小 (这里, 在计算迁移时, 借助精确的电容模型来反映 SWNT 阵列电传输时的静电电容耦合效应^[10,22])。在弯曲的柔性聚合物基板上即可打印晶体管阵列, 如图 4.9e 所示, 打印过程中, 迁移和 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 都没有显著变化, 弯曲曲率为 2mm (弯曲应变小于 0.6%)。

电流体喷墨打印的另一个应用领域是生物技术。例如, 微阵列生物芯片, 表面有多个生物探针位置 (DNA 和蛋白质), 每个位置都能连接特定的试剂。试剂与芯片连接后, 形成互补分子, 产生的荧光信号会以图像的形式呈现。为实现对大规模生物试样进行平行分析, 芯片单位面积上探针位置的数目就很重要了。这样, 就需要能在很小的间距内打印很小的点阵的技术, 高分辨率电流体喷墨打印技术就能满足微阵列打印的要求。图 4.10a 所示为 14×14 DNA 微阵列 [单链, 使用 Alexa546 染料 (吸收峰值: 573nm) 进行荧光标记], 打印模式为按需打印, 喷头内径为 $2\mu\text{m}$ ^[11], 打印点直径和间距分别为 $2\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 。电流体喷墨打印出的 DNA 点尺寸为传统热喷墨和压电喷墨打印的 0.1 倍。在这样小的探针位置尺寸下, 荧光标记依然能够被标准荧光显微镜探测到。如图 4.7b 所示, 通过减小喷头内径, DNA 点的尺寸可达到 100nm 以内。单个点阵的荧光信号微弱, 难以用常规显微镜观测, 这是纳米级点阵在应用上的局限, 虽然如此, 如此高的打印分辨率依然在纳米材料组装和分子相互作用研究中有重要应用和意义。

DNA 微阵列可广泛应用于识别基因组未知链的基础序列。近年来的研究进展是合成功能多样的 DNA 链, 主要是拓宽检测物质的范围, 可检测的物质包括有机小分子、无机离子、癌细胞、病毒等, 具有很高的选择性^[23,34]。DNA 配适体是功能 DNA 家族中有趣的成员, 它能够与特定分子链接, 使分子结构发生改变^[24]。关于新型配适体合成和应用的研究和报道在不断增加, 主要应用于检测可卡因、腺苷、凝血酶等的生物传感器。图 4.10b 和 c 所示为使用电流体喷墨打印合成的腺苷 - DNA 配适体芯片, 其结构复杂精密, 可用于腺苷荧光生物传感器^[11]。制备生物传感器的工艺, 第一步是喷墨打印单链 - DNA (经过染料和生物素官能化; 这种生物素组使 DNA 在链霉亲和素涂覆的基材上固化)。之后, DNA 链要用两种互补链杂化: ①DNA 核酸适体链, 可以选择性地与腺苷反应; ②带有猝灭标记的链。杂化之后, 荧光变暗 (见图 4.10c)。如将传感器置于腺苷悬浮液中, 则猝灭标记的链会使荧光再次发生 (见图 4.10c), 因此该芯片可

作为腺苷检测器。

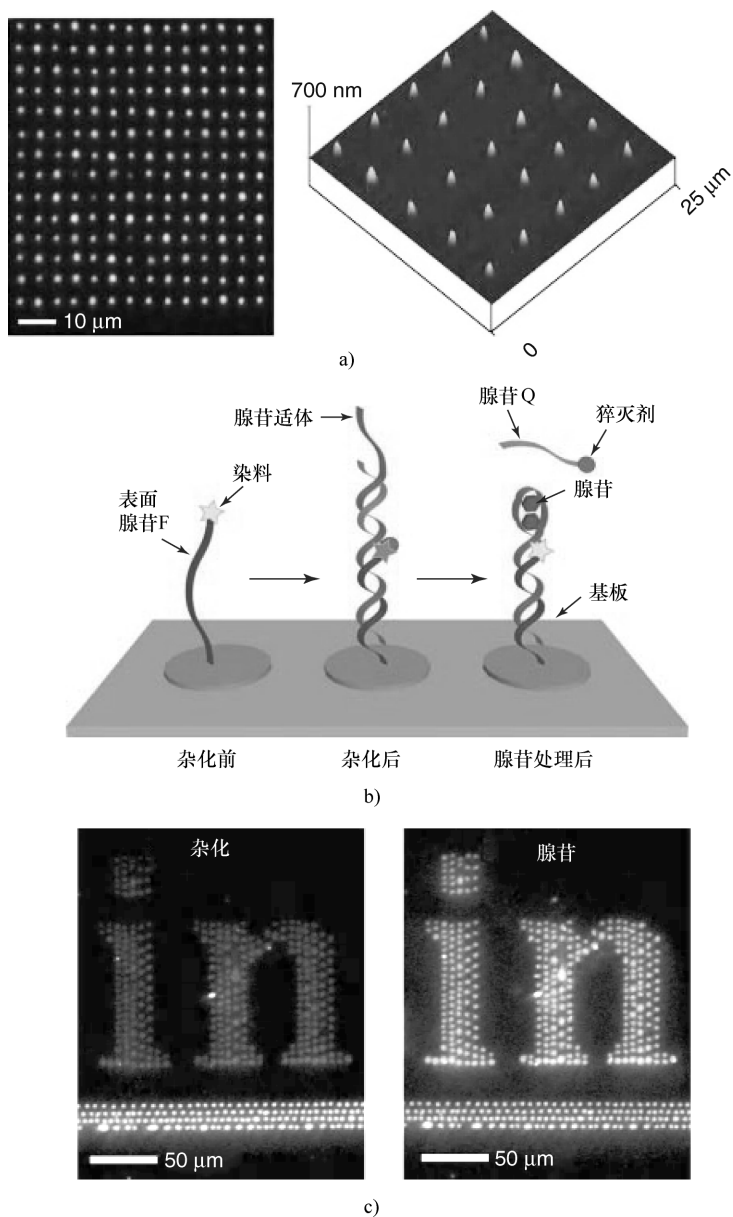


图 4.10 DNA 微芯片制备的生物传感器

a) DNA 微芯片的荧光显微图片 (左) 和 AFM 图片 (右)

b) 适体检测腺苷的原理图 c) 荧光显微照片, 芯片与腺苷反应前的

荧光照片 (左) 和反应后 (右) 的荧光照片 (引自参考文献 [11]。Park J. -U. et al.

(2008) Nano Letters, 8 (12), 4210–4216, Copyright American Chemical Society)

相比传统打印系统,电流体动力喷墨打印系统的优势在于能实现极高的打印分辨率。主要应用于打印亚微米尺度功能材料上,应用领域不局限于上述,还有很多其他领域。进一步增加喷嘴数目,提高打印效率是该技术的未来研究方向。

4.7 高分辨率打印过程中的电荷

电流体动力喷墨打印过程中一个很有趣的特征便是打印液滴中含有净电荷。这个特性可产生电荷打印,通过正、负电荷在任意介质表面上打印出高分辨率的复杂图案^[12]。图 4.11 所示为电荷打印的开尔文探针力显微镜(KFM)图片,打印点有正电位(图中白色点)和负电位(图中黑色点),相比之下,非打印区域基本没有电位。通过改变电场方向,可使液滴电荷极性改变,且不会对液滴尺寸有大的影响。如图 4.11a 和 b 所示,通过改变电场偏转方向,就能控制正、负电荷打印出复杂的图案。上述结果表明,电荷的原有模式对打印进程基本没有影响。这就意味着,不同物理性质、pH 值和功能的墨,都能以正或负电位的模式打印在基板上。图 4.11a 所示为 +5.5V 和 -5.5V (峰值电压)电位下的打印点图,以磷酸钠水溶液(10mM, pH 值约为 7)为墨。图 4.11b 所示为使用聚氨酯

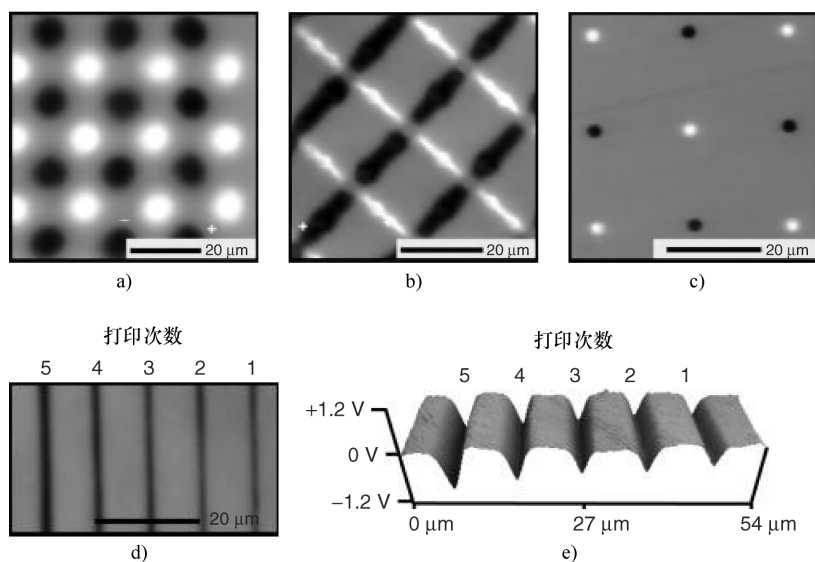


图 4.11 通过电场方向控制的正负电荷聚集和扩散

a) 磷酸钠水溶液(10mM, pH 值约为 7)在正负电位下的打印 KFM 图

b) 聚氨酯(pH 值约为 5)打印图 c) 噻啉(pH 值 >8)打印图

d) 和 e) 聚乙二醇二丙烯酸酯打印图, 电位通过预设循环控制(引自参考文献[12]。

Park J. - U. et al. (2010) Nano Letters, 10 (2), 584 - 591, Copyright American Chemical Society)

(pH 值约为 5) 打印的线形阵列, 所带电荷为 -1.3V 的阵列先被打印出, 之后再打印 $+1.3\text{V}$ 阵列, 在正、负阵列交点处, 发生电中和, 电位趋近于 0V 。图 4.11c 所示, 以喹啉为墨, 有机基板, 打印点电位为 $\pm 2.4\text{V}$ 的打印图案。如图 4.11d 和 e 所示, 带电荷的阵列线使用聚乙二醇二丙烯酸酯打印, 电位通过预设的循环来控制, 电位变化范围为 $-1 \sim -0.2\text{V}$, 一共 5 个周期。额外增加周期数会使电位上升。

正负电荷图样的持续时间均取决于环境因素, 包括湿度。在周围环境中, 由于水分子的存在, 使得电荷横向扩散, 导致电位不断下降(水分子会中和部分电荷, 并促使其在表面扩散)。通过在低湿度的环境下(如 H_2O 约为 0.3×10^{-6}) 储存印制的电子图像, 几乎可以完全保持电势, 打印出来的点图案的尺寸也可以超过一周^[11]。

这种具有可控制极性和幅度的印制电子图像被用来静电掺杂, 以控制晶体管的短路电压和开路电流^[11], 另外, 无形的印制安全码、带电粒子引导聚集以及生物系统的活性调节都表明了具有前景的应用领域。

参 考 文 献

1. Wang, Y. and Bokor, J. (2007) Ultra-high-resolution monolithic thermal bubble inkjet print head. *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*, **6** (4), 043009.
2. Park, S.K., Kim, Y.-H., and Han, J.-I. (2009) High-resolution patterned nanoparticulate Ag electrodes toward all printed organic thin film transistors. *Org. Electron.*, **10** (6), 1102–1108.
3. Stringer, J. and Derby, B. (2009) Limits to feature size and resolution in ink jet printing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (5), 913–918.
4. Sanaur, S., Whalley, A., Alameddine, B., Carnes, M., and Nuckolls, C. (2006) Jet-printed electrodes and semiconducting oligomers for elaboration of organic thin-film transistors. *Org. Electron.*, **7**, 423–427.
5. Creagh, L.T. and McDonald, M. (2003) Design and performance of inkjet print heads for non-graphic-arts applications. *MRS Bull.*, **28**, 807–811.
6. Mills, R.N. (1999) in *Recent Progress in Ink Jet Technologies II Chapter 5*, (ed. Eschbach, R.) Society for Imaging Science and Technology, Washington, pp. 286–290, ISBN / ISSN: 0-89208-220-8.
7. Nakao, H., Murakami, T., Hirahara, S., Nagato, H., and Nomura, Y. (1999) Head design for novel ink-jet printing using electrostatic force. IS&Ts NIP15: International Conference on Digital Printing Technologies, pp. 319–322.
8. Choi, D.H. and Lee, F.C. (1993) Continuous-tone color prints by the electrohydrodynamic ink-jet method. Proceeding of IS&T's Ninth International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Yokohama, October 4, pp. 33–35.
9. Kawamoto, H., Umezu, S., and Koizumi, R. (2005) Fundamental investigation on electrostatic ink jet phenomena in pin-to-pin discharge system. *J. Imaging Sci. Technol.*, **49** (1), 19–27.

10. Park, J.-U. *et al.* (2007) High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nat. Mater.*, **6** (10), 782–789.
11. Park, J.-U., Lee, J.H., Paik, U., Lu, Y., and Rogers, J.A. (2008) Nanoscale patterns of oligonucleotides formed by electrohydrodynamic jet printing with applications in biosensing and nanomaterials assembly. *Nano Lett.*, **8** (12), 4210–4216.
12. Park, J.-U. *et al.* (2010) Nanoscale, electrified liquid jets for high-resolution printing of charge. *Nano Lett.*, **10** (2), 584–591.
13. Sekitani, T., Noguchi, Y., Zschieschang, U., Klauk, H., and Someya, T. (2008) Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **105** (13), 4976–4980.
14. Mishra, S., Barton, K.L., Alleyne, A.G., Ferreira, P.M., and Rogers, J.A. (2010) High-speed and drop-on-demand printing with a pulsed electrohydrodynamic jet. *J. Micromech. Microeng.*, **20** (9), 095026.
15. Choi, H.K., Park, J.-U., Park, O.O., Ferreira, P.M., and Rogers, J.A. (2008) Scaling laws for jet pulsations associated with high resolution electrohydrodynamic printing. *Appl. Phys. Lett.*, **92** (12), 123109.
16. Chen, C.H., Saville, D.A., and Aksay, I.A. (2006) Scaling laws for pulsed electrohydrodynamic drop formation. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (12), 124103.
17. Eyring, C.F., Mackeown, S.S., and Millikan, R.A. (1928) Field currents from points. *Phys. Rev.*, **31** (5), 900–909.
18. Marginean, I., Nemes, P., and Vertes, A. (2006) Order-chaos-order transitions in electrosprays: the electrified dripping faucet. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (6), 064502.
19. Marginean, I., Nemes, P., Parvin, I., and Vertes, A. (2006) How much charge is there on a pulsating Taylor cone? *Appl. Phys. Lett.*, **89** (6), 064104.
20. Jayasinghe, S.N. and Edirisinghe, M.J. (2004) Electric-field driven jetting from dielectric liquid. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (18), 4243–4245.
21. Menard, E. *et al.* (2007) Micro-and nanopatterning techniques for organic electronic and optoelectronic system. *Chem. Rev.*, **107** (4), 1117–1160.
22. Kang, S.J. *et al.* (2007) High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes. *Nat. Nanotechnol.*, **2** (4), 230–236.
23. Chen, Y., Liu, H.P., Ye, T., Kim, J., and Mao, C.D. (2007) DNA-directed assembly of single-wall carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (28), 8696–8697.
24. Braun, E., Eichen, Y., Sivan, U., and Ben-Yoseph, G. (1998) DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature*, **391**, 775–778.

第 5 章 压电喷墨中的串扰

Herman Wijshoff

5.1 简介

压电喷墨中的驱动是由压电元件通过通道的变形来实现的。串扰是相邻通道也可以被一个通道的驱动所影响的效果。打印头结构的串扰作用有电串扰、直接串扰、压力诱导串扰。后者的串扰作用同样通过墨水供给声学串扰的墨水域和其他墨水域相关作用来实现。此外，打印头结构处的扰乱共振是活跃的。最后，当串扰作用干涉墨水域的残留振动时，下落特性的变化可能会变得非常大。

5.2 电串扰

通常，压电式喷墨打印机的基础是利用压电元件使电驱动电压转换成墨室的机械变形，这产生从喷嘴形成液滴所需的压力。压电喷墨打印头之间的主要鉴别器是压电元件主导变形模式与墨水通道的几何形状共同的应用。

很明显，只有其中被提供驱动电压通道应该由压电元件使之变形。但是，在很多情况中，邻近的通道也产生了变形。当电场扩展到其他的通道，一个电气串扰就产生了。所以，电场必须被限制在一个通道里^[1]。其他的电串扰作用，例如在电子驱动电路中的寄生电容就必须要避免。通常，通过对驱动器和驱动电路的适当设计，电串扰可以很容易地避免。

5.3 直接串扰

在剪切模式中，压电材料的强的剪切变形成分被用于使油墨室壁产生变形。定向的电场与极化方向垂直， d_{15} 模型被用于通过一个剪切模式变形，使油墨室壁产生变形。这导致平行于极化方向的剪切变形，如图 5.1 所示^[2]。

在图 5.1 中，展示了两个版本的剪切喷墨模型，共壁原则，其中该压电陶瓷也是通道板，与驱动器作为一个独立外层的剪切模型，其中独立外层覆盖通道板。在共壁原则下，通道切块在压电材料本身上，并覆盖有固体板^[3,4]。极化方向沿着通道壁的高度方向，电场则垂直通过通道壁。

在剪切模式驱动的共壁设计下,由两个通道之间的壁被用于通道横截面产生变形这一事实,引起了一个很高的直接串扰作用。两个相邻通道的横截面变形大约是开动通道变形的 50%,甚至一个在相邻通道上的脉冲计数器被用于保持串扰在一个特定水平下。另外,同时开动两个相邻的通道是不可能的,只有每三个通道中的一个可在同一时间被启动^[5,6]。

随着驱动器作为外部的变形层,这个问题不会出现,直接串扰作用也因此更少了。只有一些电串扰产生,因为一小部分电场方向沿着极化的方向,这导致驱动器的扩展,进而导致通道壁的变形^[7]。

在弯曲模式中,一个墨室壁的弯曲被用于喷射墨滴^[8,9]。在第一个打印头中,外壁使用压电陶瓷胶合在其上的隔膜制成。电场被用于压电材料的极化方向上,不仅在极化方向上的变形被使用了,而且从垂直到极化方向的变形也被使用。由于压电陶瓷胶合在一个被动膜上,则驱动器会弯曲。

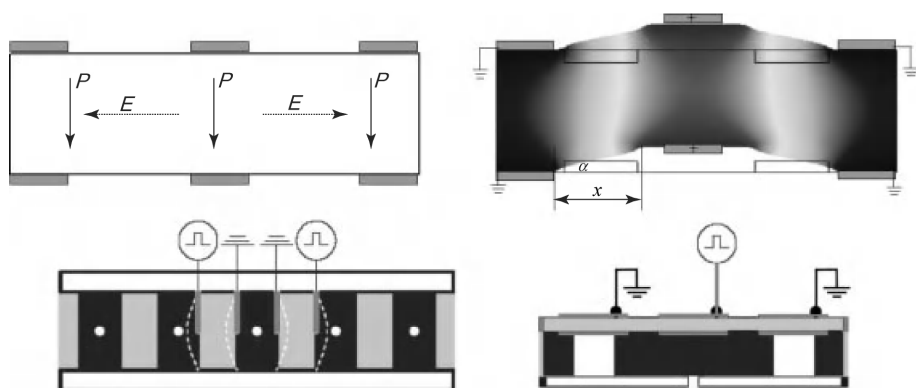


图 5.1 剪切模式原理,在中心和外电极之间施加一个电场后,在驱动方向上所计算出的变形。显示了两个被用于压电打印头的版本

只有一个激活层的弯曲模式驱动器也被叫做单压电晶片驱动器^[10]。有几种类型的弯曲模式驱动器,双压电晶片驱动器是用两个压电层做成的,这种驱动器的操作不是与同向双层电极串联,就是与反向电极并联^[11]。一个变体是双压电晶片驱动器增加一个金属垫片,以增加可靠性和机械强度。具有完整性结构的驱动器也被称为单体^[12]。在所有这些情况下,驱动器的弯曲是因为不同层的延伸率不同。

变形的形状和位置或多或少类似于作为外层的剪切模式,所以弯曲模式的直接串扰也是非常低的。现在只有一个弯曲力矩在通道壁上,有像石墨这样的软通道板材的存在,这仍旧会导致一些直接串扰产生。

在也被叫做碰撞模式的推挤模式下,一个压电元件推挤一个墨室的壁进而使

墨室产生变形。电场被施加在极化方向上，而且变形的方向与极化方向相同或者垂直。

为了能够使墨水通道产生变形，压电元件必须有一个能提供反作用力的基板为其支撑。这个方面的一个重要的结果是产生了机械应力，这降低了压电元件的有效压电行为。减少有效压电损失的一种方法是充分利用形状因素^[1]。在垂直于压电元件的高度方向上至少有一个尺寸应该比元件的高度要低得多，然后来自基板的机械约束只能延伸到压电元件高度的一个类似的小部分，则有效压电损失会像被用在一些商业打印头上一样减少很多^[13,14]。

作为一个例子，在一个1mm的 AlO_x 的基板上，一个驱动器被用于 $500\mu\text{m}$ 高的PZT元件，这个驱动器被粘附在拥有与压电元件有相同分辨率通道的通道块上，譬如，一个75通道/in的分辨率。一个 $25\mu\text{m}$ 的钼箔覆盖了一个 $220\mu\text{m}$ 宽的通道，这个箔必须被取代超过几十纳米。在被基板支撑的压电元件处于激活的情况下，相应的反作用力会被引导到未激活的元件上，则未激活的通道也将产生变形，这个如图5.2第一个例子中用黄铜做成的 $120\mu\text{m}$ 高的通道所示。这引起的相邻通道的变形与之前的变形相反，这些对喷出墨滴是必要的，这会导致一个几乎50%的直接串扰作用^[1]。当一个相邻通道被同时激活时，墨滴下落的速度将会更低。

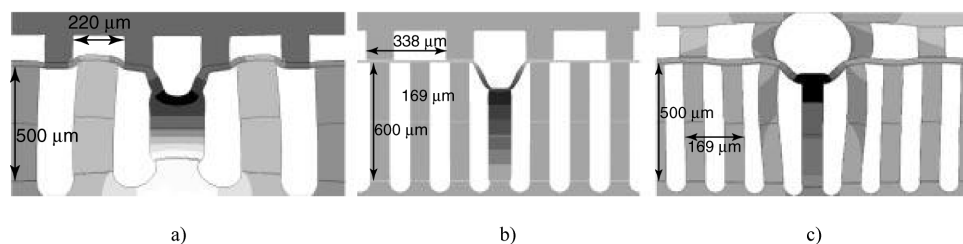


图5.2 一个碰撞模式通道结构和通道结构的计算变形的前视图。色度光→暗是13nm→-27nm

在第一个示例a中，在图中，变形被放大2000倍。基板的反作用力被引导到相邻的元件上，这导致相邻的通道产生一个相反的形变。在第二个示例b中，显示了覆盖有 $10\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺箔片的石墨中 $220\mu\text{m}$ 宽通道的估算变形。色阶现在对应一个0~60nm的位移范围。基板的反作用力被引导到通道壁，这消除了直接串扰作用。在第三个示例c中，图中在石墨中的 $220\mu\text{m}$ 宽通道的计算变形被放大了1000倍。在中间通道中的压力是1bar，这导致箔片在驱动方向上大约2nm/bar的位移

基板的反作用力必须要被引导到打印头的另一个部分，从而抑制直接串扰作用。一个简单的方法就是利用通道壁。对于 $220\mu\text{m}$ 宽的通道，其有足够的空间使压电元件的分辨率增加一倍。在减少压电元件的宽度以及间距从 $169\mu\text{m}$ 减到 $84.5\mu\text{m}$ 后，压电元件的数量会增加一倍。压电元件的一半被用作驱动器，另一

半被用于支撑通道壁，这会产生一个环绕每个激活通道的力。

力环的刚度必须比产生变形的通道的刚度要高，在这个例子中，一个 $25\mu\text{m}$ 的钽箔的刚度与 $500\mu\text{m}$ 高的压电元件的刚度有相同的顺序，而且在第一个相邻通道中的串扰作用仍旧是 10% ^[1]。所以，箔片的柔韧性是很重要的。当有一个 $10\mu\text{m}$ 薄的聚酰亚胺箔片时，箔片在驱动方向上的刚度会少很多，而且直接串扰作用会消除，这如图 5.2b 所示。压电元件的驱动导致开动的通道的箔片 40nm 的位移，在相邻通道中的位移少于 1nm 。

5.4 压力诱导串扰

一个通道的驱动导致一个振幅至少为 $1 \sim 2\text{bar}^\ominus$ 的压力波，这些压力波也将使得结构变形，尤其对那些软通道板材，比如石墨。图 5.2c 显示了覆盖了 $25\mu\text{m}$ 钽箔的石墨中 220nm 宽的通道的变形。在开动的通道里的一个正压力导致全部通道产生变形，这就是所谓的压力诱导串扰作用。

通道的变形主要有两个主要部分：一个是伸长部分；另一个是弯曲部分。通过伸长部分，驱动器被从通道中推开，这被连接在通道壁上的压电元件所抵消。通道变形的伸长部分导致所有通道增大，进而对于所有通道来讲，导致产生更低的通道压力和墨滴下落速度。

伸长量取决于在压电元件之间的箔片的驱动方向上的刚度和通道壁的刚度。一个 $25\mu\text{m}$ 的钽箔具有一个可以与压电元件和通道壁的伸长刚度相媲美的刚度。

通道壁和压电元件会变形很大，如图 5.2 所示。当有一个 $10\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺箔时，箔片的刚度会更低。压力波将主要使通道壁自身的箔片变形，在压力下，第一个相邻通道的变形大约是这个通道变形的 10% ，这仍旧会导致串扰作用，其大大地降低了墨滴在相邻通道中的下落速度。

对于压力诱导串扰作用，通道壁的弯曲刚度也是很重要的，压电元件的弯曲刚度是可忽略的。弯曲部分可减少第一相邻通道的横截面，同时可以补偿伸长变形部分的影响。但是，当更多的通道同时开动时^[1]由于残留压力诱导串扰而引起的更低的下落速度仍旧可以增加到总的几米每秒的下落速度的减少中。

为了阻止通道板的变形，非常硬的通道板材是必要的，例如硅^[15]。另一个选择是由压力诱导串扰作用具有与压力波相同动力学的事实而引起的，在没有开动的通道里，弯液面运动的方向大约与开动的通道里的半液面运动的方向相反（见图 5.3）。当更多的通道被同时开动时，半液面在相反方向的运动解释了更低的下落速度。弯液面的运动频率与墨水通道的声共振的频率是相同的。

⊖ $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ 。——译者注

运用声学模型完成了模拟，其中考虑到了声弹性的相互作用附加到该打印头结构的变形的有限元模拟上^[16]。全部通道的横截面的变形 ΔA_i 可以被写成相邻通道从直接串扰作用 α_{ij} 和压力诱导串扰作用 β_{ij} 中获得的所有在形变上的贡献之和：

$$\frac{\Delta A_i}{A_0} = \sum_j (\alpha_{ij} V_j + \beta_{ij} p_j) \quad (5.1)$$

用式(5.1)作为声学部分的出入，它模拟了波在窄通道中的传播，在很多通道中的半液面运动就可以计算出来了。

因此，在所有通道里半液面速度与通道产生共振，在相邻通道中的驱动开始之间有一个时间延迟，对于下落速度有很大的影响，如图 5.3b 所示。在时间延迟与通道振动的半周期相一致的情况下，8mm 长、共振频率为 44kHz 的通道半周期为 11 μ s，在相邻通道中半液面的移动将会与开动的通道中的半液面移动同步。然后，甚至更高的下落速度将会是由此处的串扰作用引起。一个时间延迟与通道振动周期的 1/4 相一致会抵消此处串扰对下落速度的影响，这个可用于使点在纸上定位的错误最小化^[17]。在扫描打印理念中点的定位错误是与在墨滴速度中的偏差相称的。

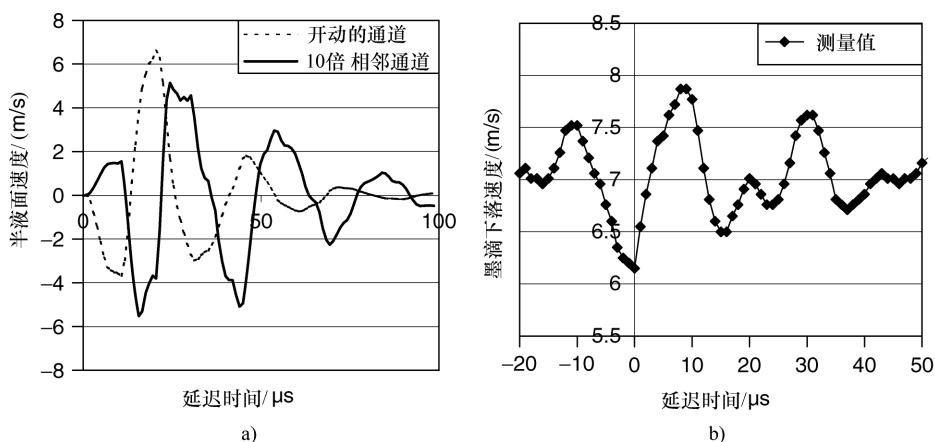


图 5.3 a) 在开动的通道和相邻通道的喷嘴处，计算出的半液面速度作为时间的函数。

在图中，半液面在相邻通道中的速度有 10 倍的增加更加清晰地显示了半液面是朝相反方向运动的，这导致当两个通道同时被开动时一个更低的下落速度 b) 关于介于参照物和第一个相邻的通道之间的延迟时间下落速度的测量影响，这个影响延迟时间对压力诱导串扰作用有巨大的影响，8mm 长的压力通道的横截面积是 220 μ m $\times$ 120 μ m，成形在一个石墨通道块中，而且覆盖一层 25 μ m 的聚酰亚胺箔片。在一个 50 μ m 的电铸的镍喷嘴板中，这个喷嘴的直径为 32 μ m

5.5 声学串扰

一个在供墨或者贮墨处的墨汁通道内部，完整的压力波反射是非常重要的，没有一个完整的压力波反射，压力波的一部分将会通过供应和储存器，从开动的通道中来的部分透过的压力波将会全部进入其他通道内，作为来自通道供给侧的行波，从而导致一个贯穿整个打印头的声学串扰效应。

当通道的特征声阻抗 Z 改变时，沿着通道方向传播的压力波将会被反射，通道的声阻抗取决于通道的横截面积 A 和声音传播的速度 c ：

$$Z = \frac{\rho c}{A} \quad (5.2)$$

式中， ρ 表示墨汁的密度；声音的速度受通道横截面积的顺度 β 影响^[18]：

$$c = c_0 \sqrt{\frac{1}{1 + \rho c_0^2 \beta}} \quad (5.3)$$

在域 1 和域 2 之间界面上的反射和透射系数是

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad T = \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (5.4)$$

当顺度不变时，下面的关系成立：

$$R = \frac{A_1 - A_2}{A_1 + A_2} \quad T = \frac{2A_1}{A_1 + A_2} \quad (5.5)$$

一种选择是使供给的声学阻抗尽可能低，由于声学阻抗与通道横截面积成反比，则供给通道必须拥有比压力通道大得多的尺寸。第一步，对于单独的通道，不要用分离的供给通道，除了在油墨域的三维有限元声学模型下，对于所有通道大的供应，如图 5.4a 所示。

为了减少声学串扰，供给的最小高度可以用上述模型计算出来。当只有一个单独的通道开动时，一个 1mm 高的供给足以得到几乎完整的反射。但是，当全部的通道开动时，压力波相当多的部分透过供给。只有压力通道和供给的高度差对声学阻抗差有作用。对于一个 100 μm 高的通道，为了使透过的压力波至少低于来波的 1%，供给的高度必须保持在 10mm 内。这并不总是可能的，因为打印头的尺寸必须保持在一定的限度内。

降低供给阻抗的另一个方法是增加供给的顺度。最简单的增加供给顺度的方法是在电源上覆盖一层薄箔^[19,20]，当压力波到达供给时，顺应的箔片会变形。在供给高度为 1mm、角度为 45°的情况下，顺应的箔片覆盖一个 1.4mm 的间隙。当一个振幅为 0.8bar 的压力波到达供给时，一个 25 μm 的聚酰亚胺箔片会偏转 300nm，如图 5.4b 所示。这时可以补偿声压力波的完整位移，从而消除了声压

(在有非常大的供给的情况下会发生)。对于一个单独通道的行为,顺应的箔片没有任何影响,反射已经完成了。

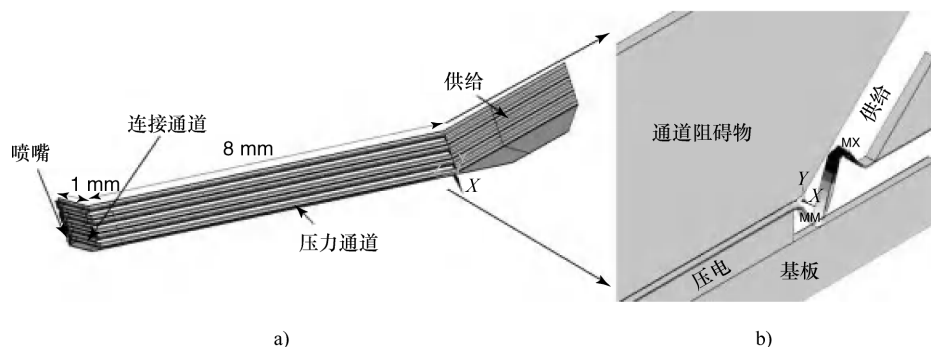


图 5.4 a) 一个通过供墨槽相连的多个通道的墨水域的三维 Ansys 的模型
b) 压力波到达供给, 用一个单通道的三维 Ansys 模型计算, 通道结构围绕着供给并伴随着顺应箔片的变形。当振幅为 0.8bar 的声压波到达供给, 25 μm 的聚酰亚胺箔片覆盖在一个 1.44mm 长、弯曲几乎达到 300nm 的缺口。这导致声压波的完整反射。为了使箔片清晰可见, 墨水域被从图中去除了

顺度的影响和增加额外的体积 V_c 到供墨通道体积 V_s 的效果是一样的, 通过在电源中液体的体积顺度 ρc^2 和未变形供给体积 V_s 所决定的顺度, 得到额外体积的公式:

$$V_c = \beta \rho c^2 V_s \quad (5.6)$$

在一个 25 μm 聚酰亚胺箔片覆盖一个 1.5mm 长的缺口的情况下, 顺度是, 并且 V_c 的额外体积比电源自身的体积 V_s 的 6 倍还要大。

另一个选择是使用一个封闭的边界, 在供给处有一个小的入口的情况下, 声学串扰也可以被消除^[21-25]。当一个位于压力通道处的入口的长度多于压力通道压力长度的 10%, 并且小于通道横截面积的 25% 时, 少于 1% 的来自通道的压力波会透过^[1]。入口的横截面积必须小于, 或者其长度必须大于这些值, 以防止声学串扰。

但是, 声学串扰仍旧可以通过晃动模式形成一定的影响, 当入口通道具有一定的最小的声阻抗时, 共振模式是可能像一个 Helmholtz 共振器, 如参考文献[26]所述。对于这些模式, 相对大的体积中的压力通道可以充当弹簧, 在喷嘴的墨水作为振动体。寄生模式就是在入口处的墨水作为振动体, 它能够发送声压波到供墨处或贮存处。因此入口电感必须比喷嘴电感大几倍来抑制这种模式。

5.6 打印头共振

为了在墨水通道中产生压力波，打印头的变形速度必须与通道声学的时间尺度保持一致，这需要一个几十千赫频率的驱动波形。然而，压电元件的快速移动也可以在打印头结构处激发共振，同时驱动多个压电元件时尤其如此。在图 5.5 中，描绘了在双面通道块的另一侧的所有通道的驱动器上的半液面表面的反应。在另一侧的通道以正弦驱动波被开动，正弦驱动波的振幅为凹凸模式下打印头正常振幅的 10%^[1]。半液面在这个打印头中间的喷嘴里的移动速度的测定用的是一个激光多普勒设备。

在打印头的一侧激活多个通道影响在通道块的另一侧的喷嘴的弯月面的移动，特别是在频率为 35 ~ 100kHz 和 130 ~ 170kHz 的范围内。这只能由在打印头结构内的共振所引起，然后驱动的影响将被散布在整个打印头。

打印头内的变形无法测量，因此，打印头结构的动态响应由完整的打印头结构的三维模型来模拟。打印头的三维 CAD 模型可以导入到商业代码，如 Ansys 为一个有限元基础的模型。因为在结构中存在非常小而薄的部分，一个非常细的网格将被需要，而且网格元件的数量将非常大。这样，该模型的第一个简化是剥离所有的小的部分。这些小零件不会产生任何影响是不太可能的，其次，建网简化是通过将矩形几何形状代替小圆形完成的。

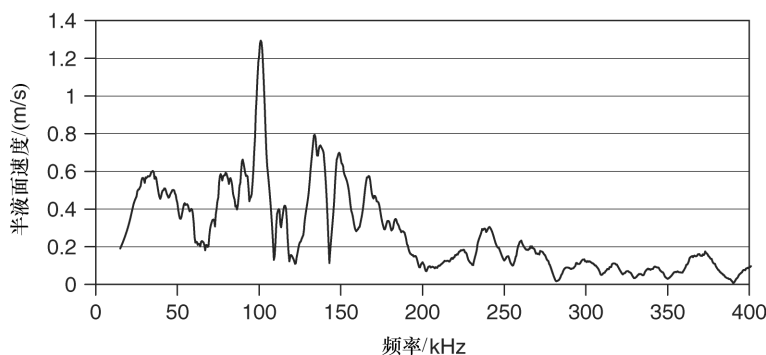


图 5.5 半液面的速度是在通道块的另一侧的所有通道的谐波驱动频率的函数。在中间的喷嘴的半液面的速度用激光多普勒方法测定。许多压电元件的驱动导致在打印头结构中共振，特别是在频率高达 200kHz 时

$\underline{F}$ 是载荷矢量， $\underline{m}$ 、 $\underline{c}$ 和 $\underline{k}$ 是结构的质量、阻尼以及刚度矩阵。运动的位移矢量 $\underline{x}$ 的方程为

$$\underline{F} = \underline{m} \ddot{\underline{x}} + \underline{c} \dot{\underline{x}} + \underline{k} \underline{x} \quad (5.7)$$

然而，用一个完整打印头模型的完整的瞬态分析求解这个方程，需要大量的计算。因此，可以开始模态分析，同时执行模式叠加分析，以获得完整的瞬态行为。

从经验可以知道，在所述打印头结构的阻尼比在墨水通道的阻尼小得多。阻尼在打印头结构的模态分析中会被忽略。对于一个线性系统，自由振动谐波的形式为 $\underline{x} = \underline{\phi}_i \cos(\omega_i t)$ ，其中 $\underline{\phi}_i$ 是角频率 ω_i 的本征模的形状。运动方程无载荷矢量，它解决了本征模，对每个模型减少了：

$$(-\omega_i^2 \underline{m} + \underline{k}) \underline{\phi}_i = 0 \quad (5.8)$$

在频率范围作为标准下，网格元件的尺寸被最大化。对于大多数应用来说，只有频率低于 250kHz 模式预计将对通道声学 and 液滴形成有影响。相关模式对应的最小波长约为 1mm，条件是至少需要 10 个元件，以捕获模式的形状，最大元件尺寸变为 100 μ m。最小的元件在描述最小的细节中是必需的，例如箔片，其厚度为 25 μ m。

在模态分析中，所有电极的电压被设置为零。在模态分析中，打印头结构内的所有共振都可被识别。现在要计算哪个模式最活跃。首先，变形 $\underline{S}$ ，其由电载荷（电场 $\underline{E}$ 施加在压电元件并具有压电系数为 $\underline{d}$ 和柔度为 $\underline{s}$ ）和机械载荷 $\underline{T}$ 引起（来自基板和通道块的约束）：

$$\underline{S} = \underline{s} \underline{T} + \underline{d} \underline{E} \quad (5.9)$$

被转换成纯机械负载，以进一步减少计算工作量。变形作为机械和压电应变的总和被转换成一个弹性的应力：

$$\underline{T} = \underline{s}^{-1} \underline{S} \quad (5.10)$$

只有在压电元件的顶部和底部作用在驱动方向上的应力组成具有明显的影响。弹性应力的这些正常分量乘以表面积，以求得载荷矢量 $\underline{F}$ ，在打印头结构中的位移 $\underline{x}$ 可以写成

$$\underline{x} = \sum_i \xi_i \underline{\phi}_i \quad (5.11)$$

在 ξ_i 模态坐标，或打印头的变形的每个固有模式的影响下，在正交条件下：

$$\underline{\phi}_j^T \underline{m} \underline{\phi}_i = 0 \quad j \neq i \quad (5.12)$$

$$\underline{\phi}_j^T \underline{k} \underline{\phi}_i = 0 \quad j \neq i \quad (5.13)$$

合并得

$$\underline{\phi}_i^T \underline{m} \underline{\phi}_i = 1 \quad (5.14)$$

所述模态坐标可以用下式在时域中解决：

$$\ddot{\xi}_i + \omega_i^2 \xi_i = f_i \quad (5.15)$$

其中 f_i 定义为

$$\underline{f}_i = \underline{\phi}_i^T \cdot \underline{F} \quad (5.16)$$

解决完模态坐标 ξ_i 和本征模 $\underline{\phi}_i$ 后, 则打印头结构的瞬态响应可以用式 (5.11) 来解决, 模态叠加分析。

为了模拟在打印头结构内的共振关于墨水通道中的压力波的影响, 必须使用墨水域的有限元模型。通常情况下, 该通道由压电元件驱动引起横截面的变形, 式 (5.10) 是其边界条件。现在, 在模态分析和叠加分析模型中的通道壁的变形被用作边界条件。为了确定哪个模式有助于通道内的压力波, 每个模型下的通道壁变形必须作为边界条件。

事实证明, 最强的激发模式不一定在通道声学 and 墨滴形成方面有很大的影响, 通道的频率特征对打印头结构的共振和在半液面的移动以及液滴形成影响之间的声学耦合是很重要的, 其强烈受到在其上的压力通道变形的长度的影响^[1]。

5.7 残余振动

为了打印图案在基板上, 不仅多个通道必须被驱动, 而且每个通道必须被多次驱动在很短的时间间隔内, 这是一个高的压降重复速率。当下一个液滴在声压波到达前发射, 这通常为 $100\mu\text{s}$ ^[18], 下一个液滴形成周期将开始伴随着半液面的非零速度。下一个液滴的下降速度将是更高或更低, 这取决于半液面的剩余运动与下一滴形成周期是否同步, 这分别导致下落速度振幅和液滴尺寸重复率高于 10kHz。

在下降速度达到最高值的频率值时对应于通道的谐振频率。其他峰在谐振频率的分数为 $(1/n, n=1, 2, 3, \dots)$ 处被发现, 分别与连续滴 n 的共振周期相对应。振荡的幅度主要由阻尼在通道声学的量来确定, 对阻尼有最大贡献的是喷嘴处的黏性耗散, 压力波在喷嘴侧反射。通过通道行进仅给出一个较小的影响是因为在大的横截面通道中墨的速度比在小喷嘴的横截面中的速度低得多。因此, 喷嘴面积和喷嘴长度对在下降速度的振荡的振幅上阻尼有很大的影响。

残余振动对下降特性的影响也被串扰效应影响, 此残余振动和串扰在高落差的重叠率时确实相互影响。这可导致一个在单一驱动通道和相同的伴随着相邻通道喷射墨水的通道之间的液滴下落速度的巨大差异^[1,20]。

参考文献

1. Wijshoff, H. (2010) The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Phys. Rep.*, 491, 77.
2. McDonald, M. (1996) Scaling of piezo-electric drop-on-demand jets for high resolution applications. *Proceedings IS&T's Nip12*, San Antonio, p. 53.
3. Manning, H.J. and Harvey, R.A. (1999) Xaar greyscale technology. *Proceedings IS&T's Nip15*, Orlando, p. 35.
4. Zapka, W., Kaack, R., Voit, W., Schulz, M., Zimmermann, M., Levin, L., and Ahlemeir, W. (2002) Large drop volumes from Xaar-type inkjet printheads. *Proceedings IS&T's Nip18*, San Diego, p. 161.
5. Beurer, G. and Kretschmer, J. (1997) Function and performance of a shear mode piezo printhead. *Proceedings IS&T's Nip13*, Seattle, p. 621.
6. Kretschmer, J. and Beurer, G. (1997) Design parameters of a shear mode piezo printhead for a given resolution. *Proceedings IS&T's Nip13*, Seattle, p. 626.
7. McDonald, M. (1999) Crosstalk study of a high speed shear mode piezo inkjet printhead. *Proceedings IS&T's Nip15*, Orlando, p. 40.
8. Stemme, E. and Larsson, S.G. (1973) A piezoelectric capillary injector. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 20, 14.
9. Kyser, E.L., Collins, L.F., and Herbert, N. (1981) Design of an impulse ink jet. *J. Appl. Photogr. Eng.*, 7, 73.
10. Germano, C. (1971) Flexure mode piezo-electric transducers. *IEEE Trans. Audio Electroacoust.*, 19(1), 6.
11. Wang, Q.M. and Cross, L.E. (1998) Performance analysis of piezoelectric cantilever bending actuators. *Ferroelectrics*, 215, 187.
12. Uchino, K., Yoshizaki, M., Kasai, K., Yamamura, H., Sakai, N., and Asakura, H. (1987) Monomorph actuators using semiconductive ferroelectrics. *Jap. J. Appl. Phys.*, 26(7), 1046.
13. Takahashi, T. (2001) Adaptability of piezoelectric inkjet head. *Proceedings IS&T's Nip17*, Fort Lauderdale, p. 323.
14. Chen, T. (2006) Piezoelectric inkjet print head technology for Precision Dispensing Application. *Proceedings DF2006*, Denver, p. 66.
15. Maekawa, S., Yoshida, T., Kinpara, S., Eguchi, H., and Ohta, Y. (2007) Wide print-head with high-stiffness and control method drive. *Proceedings IS&T's Nip23*, Anchorage, p. 310.
16. Wijshoff, H. (2004) Free surface flow and acousto-elastic interaction in piezo inkjet. *Proc. NSTI Nanotech2004*, 2, Boston, 215.
17. Howkins, S.D., Willis, C.A., and Nishimura, H. (2004) Cross-talk reduction by smart delay firing. *Proceedings IS&T's Nip20*, Salt Lake City, p. 845.
18. Wijshoff, H. (2006) Manipulating drop formation in piezo acoustic inkjet. *Proceedings IS&T's Nip22*, Denver, p. 79.
19. McDonald, M. (2001) Continuous improvement: Performance and reliability in shear mode piezo ink jet printing. *Proceedings IS&T's Nip17*, Fort Lauderdale, p. 287.
20. Duby, T.G. (2001) Performance improvements for commercial piezo printhead. *Proceedings IS&T's Nip17*, Fort Lauderdale, p. 328.
21. Kitahara, T. (1995) Ink jet head with multi-layer piezoelectric actuator. *Proceedings IS&T's Nip11*, Hilton Head, p. 346.

22. Berger, S.S., Burr, R.F., Padgett, J.D., and Tence, D.A. (1997) Ink manifold design of phase change piezoelectric ink jets. *Proceedings IS&T's Nip13*, Seattle, p. 703.
23. Noto, N., Torii, T., Suematsu, S., and Kugai, K. (1998) A new compact high resolution solid ink print head and its application to a plate making printer. *Proceedings IS&T's Nip14*, Toronto, p. 50.
24. Brady, A.L., McDonald, M., Theriault, S.N., and Smith, B. (2005) The impact of Silicon MEMS on the future of ink jet printhead design and performance. *Proceedings IS&T's Nip21*, Baltimore, p. 264.
25. Letendre, W., Halwawala, S., and Smith, B. (2006) Jetting and imaging performance of the M-300/10 jet module. *Proceedings IS&T's Nip22*, Denver, p. 83.
26. Dijkman, J.F. (1999) Hydro-acoustics of piezoelectric driven ink-jet print heads. *Flow Turb. & Comb.*, **61**, 211.

第 6 章 打印行为模式

Patrick J. Smith 和 Jonathan Stringer

6.1 简介

与其他印制技术一样，喷墨印制的好坏是通过最终产品的质量来评判的。如果产品看起来不错，性能良好，那么这项制造技术被认为是成功的（显然，制造最终的产品所花费的时间多少也是决定成功的因素之一）。喷墨印制特征是以一系列小滴沉积在基板上的方式制备。从一个图形化的点，喷墨印制的液滴如果能够足够靠近，就能使得人眼感觉是连续打印的效果。然而，如果被打印的材料需要用于某一特定功能，例如银粒子形成了印制导体，则组分粒子必须具有足够程度的相互接触，以便令人满意地执行其功能。

本章讨论功能材料如何用微粒来获得良好的印制，如导电聚合物或金属纳米粒子，可以放置或图案化，以获得所述最成功的印制。它们影响到通过蒸发载体溶剂或液滴的凝固而得到通过的最后一个特征的影响，在基板上的液滴的性能可以进行复核，因为这允许预测和控制最终打印的外观。

在下面的讨论中使用的主基板是玻璃，这通常是清洁的，虽然在某些情况下的涂层，它或者增大或减小接触角，也得到了应用。两种类型的微滴都被考虑：第一是溶剂液滴，其也描述了低于溶液的临界浓度溶液的液滴（这种液滴也可以描述为溶剂液滴，它可以与基板接触后固化，其温度要低于溶剂的熔点）；第二是悬浮液滴也可以描述当临界浓度已经超出后的溶液液滴，并解释从纳米颗粒墨水形成的液滴是有用的。除了考虑单个液滴，液滴的大型阵列，如线和薄膜，也进行了讨论。

6.1.1 液滴和最终液滴半径的影响

在调查液滴影响时，van Dam 和 Le Clerc^[2]使用喷墨打印机制作直径在36 ~ 84 μm 的水滴。基板是玻璃，它已彻底进行了清洁，并且产生了15°、35°或70°的前进接触角。它们把玻璃液滴的影响分为3个阶段：接触、传播和反冲。当液滴已与基板接触后，在其周围会形成薄的圆形薄膜。圆形薄膜的半径扩展到大于飞行液滴半径的一个数量级。随着膜膨胀，液体沿径向向外以及在边界大量被积累，形成了液环。动能被消耗的部分是因为在薄膜中存在黏性流。当达到最大时

薄膜会反冲。流体经过一系列通过黏性耗散而被抑制的惯性振荡后会停止。

飞溅现象被观察到在韦伯 (We) 常数为 $100 \sim 1000$ 的液滴中产生, 在液滴中手指 (fingers) 被观察到有 15000 的雷诺 (Re) 常数和 1000 的韦伯常数。 $Re = \rho u d / \mu$ 以及 $We = \rho u^2 d / \sigma$, ρ 、 u 、 d 、 μ 和 σ 分别是液相密度、液滴冲击速度、液滴直径、液体的黏度和液体的表面张力。当液滴在喷墨打印中通常有 $100 \mu\text{m}$ 以下的直径时, 雷诺常数为 $2.5 \sim 2000$, 韦伯常数为 $2.7 \sim 1000$ 。

理解基板上的液滴怎样扩散和影响控制在基板上的液滴尺寸的演变是很重要的。这是由 van Dam 和 Le Clerc 观察到的, 他们使用高速闪光摄影研究在表面修饰玻璃上喷墨印刷液滴的影响。对比受影响的液滴与一些由几个预先存在的模型作出的预测的最大半径, 他们发现, 最大值被 Pasandideh - Fard 等人^[3]的模型最准确地预测: $R_f/R_o = ([We + 12] / [3(f_s - \cos\theta_d) + 4(We/Re^{0.5})])^{0.5}$, 其中, R_f = 最终半径, R_o = 初始半径, 而 f_s = 流体 - 蒸气表面到流体 - 固体表面的比例, 对于小的接触角可为 1 , 并且 θ_d = 当液滴达到其最大径向范围时, 通过液滴形成的接触角。该模型的局限是, 所做的假设是仅适用于相对高的冲击速度, 低于该值的最终半径被更精确地由一个球冠体积守恒模型预测。

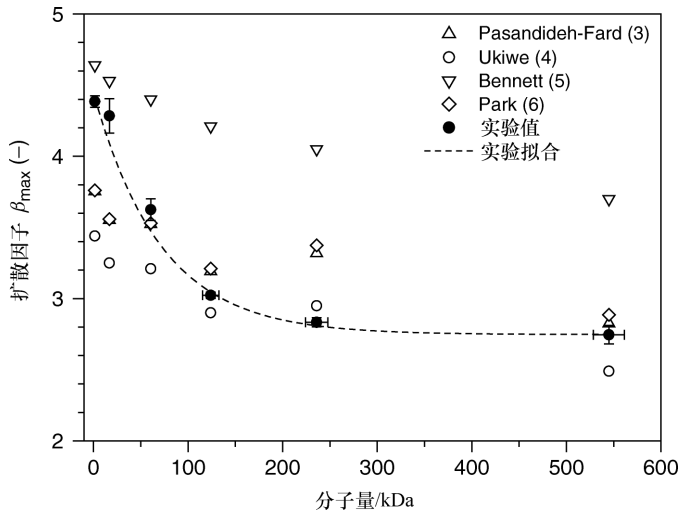


图 6.1 分子量不同液滴直径的表面上撞击后聚苯乙烯/甲苯溶液扩散因子图。

闭合符号表示试验数据, 而在 X 方向上的误差棒显示了分子量分布。

虚线是一阶指数衰减拟合 ($R^2 = 0.92$)。开放式的符号显示直径计算出各种模式 (引自参考文献 [4], ©2009, Wiley)

进一步的试验是由 van dam 和 Le Clerc 进行的, 观察被银离子留下的沉积物的尺寸可以发现, 除了对速度有很大影响, 对其他几乎不产生影响。这表明对于

毛细管传播相有控制所沉积的液滴的最终半径的能力，这也被 Stringer 和 Derby^[4]以及 Hsiao 等人^[5]在其他工作中通过试验所展示。

而在初步影响后毛细管传播相会对最终的沉积直径产生很大的影响，因此在沉积过程中考虑液滴的充分演变是重要的。对于相邻的液滴之间的任何交叉感染可能会导致功能丧失，这方面的一个例子是一个液滴邻接相邻液滴并形成短路导体。

聚苯乙烯/甲苯溶液的喷墨印制液滴的最终半径也已经被测定^[6]，其中聚苯乙烯的摩尔质量是从 1.5kDa 变化到 545kDa。在这项工作中，有一些用于预测最终半径的模型，这些值被用来和实际测量半径进行比较。没有一种模型可以对所有不同分子量的最终半径进行预测（见图 6.1）。液滴差在一定程度上被认为是摩尔质量的函数，随着值的增加，黏度也会不断升高，同时会产生更小的液滴半径。黏度的增加会降低毛细管扩散以及影响，并且该扩散可能“冻结”。

对于熔滴，它们的行为在很大程度上由到接触线的凝固而决定，这对上述液滴^[7]的最终固体形状有很大的影响。对于低值，传播是通过发生在接触线的界面力量推动，而不是通过冲击现象推动。对于较低的液滴沉积，所述奥内佐格（Ohnesorge）数（ $Z = \mu(\rho \times \sigma \times d) - 0.5$ ）其被用来测量黏性和惯性对于扩散阻力的比例，随着微滴大小的值减小。对于被固化的液滴，其 Stefan 数（ $S = c(T_f - T_l)/L$ ，其中 c 是比热容， T_f 为凝固温度， T_l 是基板温度， L 是熔化的潜热）是很重要的。

6.1.2 室温打印液滴蒸发

Bourgès – Monnier 和 Shanahan^[8]确定了在蒸发过程中光滑基板上的溶剂液滴的 3 个机制。恒定的直径，最终混乱机制前的恒定接触角。在恒定直径相中，通过蒸发液滴损失质量，而液滴的接触角度和高度下降，直到达到后退角。于是，接触角保持不变，而液滴的直径缩小。最后，无论是水滴的直径还是接触角缩小，直至蒸发完毕。作为一般规则，较小的初始接触角液滴具有较高的蒸发率，并且质量损失是线性的。在粗糙基板上的溶剂液滴只经历两个机制，恒定接触角机制不会进入，这是由于液滴接触线被固着了。

液滴的蒸发也受基板是否是一个热绝缘体或导体的影响^[9]。如果基板是一个完美的绝热体，则蒸发速度通过改变液-气界面面积而改变。然而，如果基板是一个完美的热导体，则蒸发速度也受到第二种机制的影响，即受在基板和液滴之间的热传递所影响。在第二种情况下，蒸发速度比液滴在热绝缘体上的高。

蒸发，悬浮在光滑基板上的固着液滴可以被认为表现类似于溶剂液滴在粗糙基板上的情况。最初，液滴的直径保持不变，而液滴的接触角度和高度降低。然而，由于微滴由悬浮颗粒（或沉淀在溶液中的液滴）和载体溶剂组成，它的

直径保持不变,因为其中的一些粒子被沉积到接近接触线,它会固着住液滴^[10]。当蒸发继续,溶剂补给流量,携带悬浮物质,传播从液滴的中心到固定边。这个过程继续进行,直到蒸发完成后,产生了被通常称为咖啡染色的特征。

Deegan 等人^[11]给出了为了使液滴发生咖啡染色 3 个必须满足的条件:溶剂对于基板为非零接触角;接触线被固着;溶剂具有挥发性。这些条件随后被细化到被固着接触线和从液滴的边缘蒸发^[8]。

尽管这会导致咖啡染色的确切条件继续产生争论^[1],人们普遍认为,环的材料由悬浮液中蒸发出的液滴构成,组成环的颗粒被强烈的补充流所携带,它源自液滴的中心,并且由载体溶剂蒸发在固定接触线驱动。补给流量的强度得到了 Magdassi 等人^[12]的证明,他们也发现了在环中电导率为 15% 的银,是由银纳米颗粒在室温下蒸发产生的水溶液微滴构成的。

6.1.3 墨滴、线、薄膜的形态控制

喷墨印制的特点是由重叠的液滴组成。就像一个液滴可以干留下了“咖啡染色”,所以喷墨印制的薄膜或线路也会变干而留下了类似的特性。例如,一个正方形薄膜变干会留下暗帧^[13]。防止咖啡染色液滴的办法也可用于薄膜中而产生相等的功效。用聚合物溶液^[14]进行的研究表明,如果某种溶剂中具有比另一个高得多的沸点,使用二元混合物的溶剂可消除环污渍的形成(见图 6.2)。

对于为什么咖啡染色的情况消失,使用双溶剂的方法的解释是,高沸点溶剂在接触线的百分比增加。这种转变引起在接触线的蒸发速率降低并确定一个表面张力梯度;从低表面张力区域流向高表面张力区域 M 时,Marangoni 数是足够大的($M = -(\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T)L\Delta T/(\eta\alpha)$),其中 $\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T$ 是表面张力随温度的变化, L 是长度尺寸, ΔT 是温度差, η 是动力黏度, $D^\ominus$ 是热扩散率)。

线被打印是为了形成接触和互连,正在研究以多种方式来减少线的宽度和控制形态。如果平衡接触角是已知的(以及采取良好的规则确保此值是已知的,线宽可以预见)。Derby 等人^[15]把银溶液印制在 5 个不同基板上[从玻璃 5.9° 至聚四氟乙烯(TeflonTM) 58.7°],并使用方程式 $w_2 = \pi d^3/(6\Delta x)/(\theta/[4\sin^2\theta] - \cos\theta/[4\sin\theta])$ 来计算测得的预测轨迹宽度(其中 w 是预测线宽, Δx 是点距离, d 是液滴直径)。他们发现,他们的预测很好地与测量值匹配。

Schiaffino 和 Sonin^[16]发现,喷墨印制线由熔化的蜡的平行的接触线组成,当大多数磁珠在很大程度上仍是液体时它却冻结了。当接触角小于 90° 时,静止熔融材料是稳定的,而高于 90° 时,就变得不稳定了。喷墨印制线是类似于溪流的液体,Davis^[17]通过将接触线的性质导出的稳定性判据分为 3 组:①有固定的平

⊖ 此处原书似有误, D 应改为 α 。——译者注

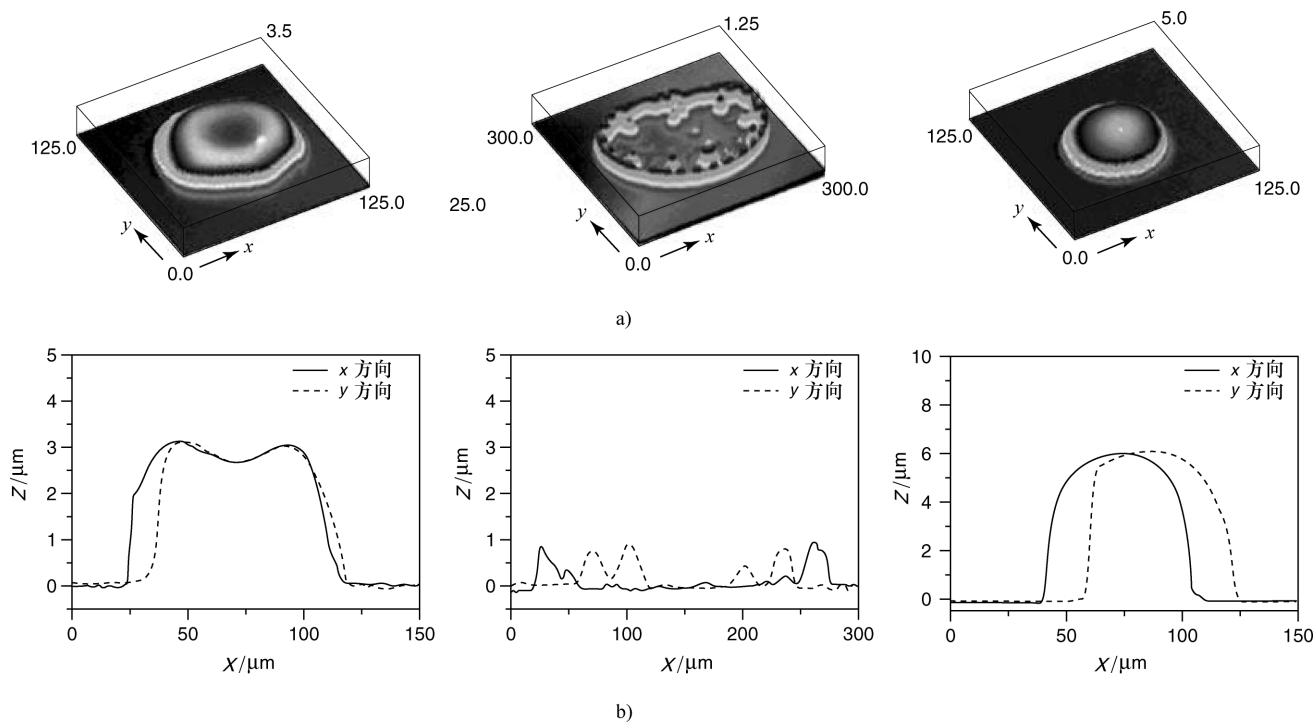


图 6.2 由聚苯乙烯组成的 1wt% 溶液构成的液滴的剖面图 (a) 和横截面图 (b)。

左侧所用溶剂为苯乙酮，其沸点为 202°C ；中间所用的溶剂为乙酸乙酯，其沸点为 77°C 。右侧像是 80/20wt% 乙酸乙酯/苯乙酮溶液，其示出了溶剂比率对最终液滴形态的影响（引自参考文献[12]，©2004 美国化学学会）

衡接触角和移动接触线的线路；②线的接触角取决于接触线速度，但在零速时会降低到平衡值；③线的接触线在平行状态时被捕捉，而接触角可以随意更改。Davis 表明①和②在一些干扰波长下总是会不稳定，但这种情况下，如果 $\theta < 90^\circ$ ，③将是稳定的，它代表一个液珠具有较强的接触角滞后（ $\theta_a > \theta_r$ ， θ_a 是前进接触角， θ_r 是后退接触角）。

①是由水在不同的基板速度下以一组频率被印制到聚甲基丙烯酸甲酯^[14]上，所有这些对于沉积的液滴重叠是足够低的。形成大的、未连接的无梗液滴来代替，它们的大小依赖于基板的速度和沉积的频率。对于 PEDOT: PSS 的水溶液液滴印制到 CF_4 处理的玻璃上，Duineveld^[18]观察到了相同的现象（ $\theta_a = 97^\circ$ 和 $\theta_r = 32^\circ$ ）。

Duineveld 主要关注的是调查由零后退角液体形成的线，即 PEDOT: PSS 在 $\theta_a = 66^\circ$ 或 $\theta_a = 24^\circ$ 的基板上。许多这些线显示出一系列由液脊连接规则间隔的液体的凸起。当计算出的由沉积的微滴所形成的初始角比前进接触角大时，会产生不稳定， θ_a 引起一个凸起形成。墨水从脊处抽取因为在线最前面的液体会产生压力差，这会导致脊处的接触角比前进接触角小。当 θ_a 超过时，会形成新的凸起。该凸起取决于基材的速度和应用液体体积。当底物的速度和施加的液体量增加时凸起之间的距离减少。

Stringer 和 Derby^[19]通过稳定性地图装置调整了 Duineveld 提出的模型使之适用于图形表示的模型。这种方法被实现，是通过考虑在新沉积的液滴中的液体是否容易因毛细现象的影响而传播或者在液滴后直接被抽到沉积液中，使用较早模型^[13]将其建模为稳定的磁珠。采用这种方法，而不是试图建立凸起的完整演变模型，他们能够将相关变量分成两个不同的组。这使他们能够建立一个稳定的图，不仅预测鼓胀行为而且用来预测是否液滴会成功地合并成具有平行接触线的珠，并对可能观察到的由给定印制平台和墨水组成的形貌加了一个限制。

当打印线时，必须考虑所经历的每个液滴^[20]干燥时间。Soltman 和 Subramanian 研究使打印线形态学变化为点间距和基板温度的函数。他们发现，凸起发生在液滴沉积和小液滴分隔间的一个短暂延迟，如图 6.3 所示。在低温和点间距很小时，凸起也会产生。

当在低温下时，墨滴会保持液态更长时间，并有连续沉积的液滴添加到墨水中。同样地，点间距的减小可以被看作增加每单位面积的墨水量。较高的温度和/或更长的延迟的极点导致了每个单独的液滴干燥在下一液滴沉积之前，其也产生不必要的形态。

Subramanian 等人^[21]还研究了喷墨印制矩形薄膜的稳定性，这是一种用于印制电子结构常见的构建模块，诸如晶体管、二极管和传感器。他们指出，使用固定点间距，导致在这两个不规则圆形的特性从目标矩形显著偏离。他们通过采用

使用变化线间距的方法维持被打印时珠的前进和后退角之间的接触角解决了这个问题。他们还展示了边界预图案的有效性，这有助于固着该功能的接触线。例如，对于方形，在中心分配另外 5 个液滴之前，它们先打印 4 个角。

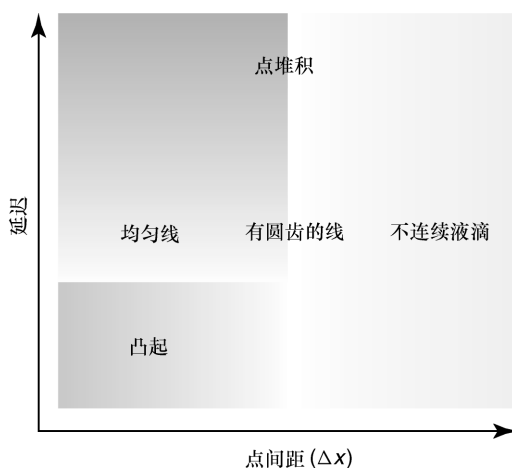


图 6.3 PEDOT: PSS 墨水在中间温度（约 30℃）的典型的印制线行为
（引自参考文献[18]，©2008 美国化学学会）

Meier 等人^[22]使用 10pL 的打印头，并结合许多策略对未处理和非结构化聚酰亚胺制作了 25μm 的宽线条。尽管墨水中使用形成有聚酰亚胺（29°）低平衡接触角，所以能够通过设置在打印头的温度来分配为 2pL 体积液滴至 55℃，这降低了墨水的黏度，并使用较低的电压，这导致了更小的液滴。他们还定制了喷射波形以消除出现在喷墨印制液滴典型的尾巴。通过使用由 Derby 等人^[15]导出的方程，他们成功地预测其线条的最终宽度。这使他们能够打印开口环谐振器阵列，能够形成设计用于千兆赫到太赫频率^[23]超材料层阵列。为了降低鼓胀，打印机的点间距值设置为 10μm，并用导致 20μm 的有效点间隔的虚线图案。

6.2 小结

图案的主题涉及对基板上墨滴的行为的理解，以及这种行为如何被有利影响。通常情况下，喷墨印制的液滴由载体溶剂和功能材料构成。这样的系统可导致产生咖啡染色特征。为了防止咖啡染色，使用溶剂的混合物是有用的，虽然确切的比率需要为所研究的特定的系统进行优化。线也可以表现出凸起，当由各个沉积微滴所形成的计算的初始角比该线的前进接触角大时产生。这可以通过优化的打印头速度以及点间距在某种程度上修正。

参考文献

- Smith, P.J. (2009) The behaviour of an ink droplet on the substrate, in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific Publishing, Singapore, 55–72.
- van Dam, D.B. and Le Clerc, C. (2004) Experimental study of the impact of an ink-jet printed droplet on a solid substrate. *Phys. Fluids*, **16**, 3403–3414.
- Pasandideh-Fard, M., Qiao, Y.M., Chandra, S., and Mostaghimi, J. (1996) Capillary effects during droplet impact on a solid surface. *Phys. Fluids*, **8**, 650–659.
- Stringer, J.E. and Derby, B. (2009) Limits to feature size and resolution in ink jet printing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 913–918.
- Hsiao, W.-K., Hoath, S.D., Martin, G.D., and Hutchings, I.M. (2009) Ink jet printing for direct mask deposition in printed circuit board fabrication. *J. Imaging Sci. Technol.*, **53**, 050304.
- Perelaer, J., Smith, P.J., van den Bosch, E., van Grootel, S.S.C., Ketelaars, P.H.J.M., and Schubert, U.S. (2009) The spreading of inkjet-printed droplets with varying polymer molar mass on a dry solid substrate. *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 495–502.
- Schiaffino, S. and Sonin, A.A. (1997) Molten droplet deposition and solidification at low Weber number. *Phys. Fluids*, **9**, 3172–3187.
- Bourgès-Monnier, C. and Shanahan, M.E.R. (1995) Influence of evaporation on contact angle. *Langmuir*, **11**, 2820–2829.
- David, S., Sefiane, K., and Tadrist, L. (2007) Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **298**, 108–114.
- Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., and Witten, T.A. (2002) Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, **62**, 756–765.
- Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., and Witten, T.A. (1997) Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389**, 827–829.
- Magdassi, S., Grouchko, M., Toker, D., Kamynshny, A., Balberg, I., and Millo, O. (2005) Ring stain effect at room temperature in silver nanoparticles yields high electrical conductivity. *Langmuir*, **21**, 10264–10267.
- Tekin, E., de Gans, B.-J., and Schubert, U.S. (2004) Ink-jet printing of polymers – from single dots to thin film libraries. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2627–2632.
- de Gans, B.-J. and Schubert, U.S. (2004) Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays. *Langmuir*, **20**, 7789–7793.
- Smith, P.J., Shin, D.-Y., Stringer, J.E., Derby, B., and Reis, N. (2007) Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns. *J. Mater. Sci.*, **41**, 4153–4158.
- Schiaffino, S. and Sonin, A.A. (1997) Formation and stability of liquid and molten beads on a solid surface. *J. Fluid Mech.*, **343**, 95–110.
- Davis, S.H. (1980) Moving contact lines and rivulet instabilities. Part 1. The static rivulet. *J. Fluid Mech.*, **98**, 225–242.
- Duineveld, P.C. (2003) The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate. *J. Fluid Mech.*, **477**, 175–200.
- Stringer, J. and Derby, B. (2010) Formation and stability of lines formed

- by inkjet printing. *Langmuir*, **26**, 10365–10372.
20. Soltman, D. and Subramanian, V.S. (2008) Inkjet printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*, **24**, 2224–2231.
21. Soltman, D., Smith, B., Kang, H., Morris, S.J.S., and Subramanian, V.S. (2010) Methodology for inkjet printing of partially wetting films. *Langmuir*, **26**, 15686–15693.
22. Meier, H., Löffelmann, U., Mager, D., Smith, P.J., and Korvink, J.G. (2009) Inkjet printed, conductive 25 μm wide silver tracks on unstructured polyimide. *Phys. Status Solidi A*, **206**, 1626–1630.
23. Walther, M., Ortner, A., Meier, H., Löffelmann, U., Smith, P.J., and Korvink, J.G. (2009) Terahertz metamaterials fabricated by inkjet printing. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 251107.

第7章 喷墨打印液滴干燥

Hans Kuerten 和 Daniel Siregar

7.1 简介

当喷墨印制液滴与固体接触后，例如水平的表面，将会发生两个后续的过程。第一，它的动能会导致液滴在固体表面上的扩散。根据基板的润湿特性和液体的黏度，液滴将扩散并可能振荡，直到达到平衡形状，它能够使液滴上的力量平衡。对于初始阶段的时间刻度特征是由惯性时间刻度 $\tau = R_0/U_0$ 来决定的，其中 R_0 代表初始液滴半径， U_0 代表冲击速度。通常，这种特征时间尺度对于典型的喷墨印制中所使用的液滴来说小于 1ms。

最初的阶段完成后紧随其后的是干燥阶段，其中液滴中的液体蒸发，干燥完了以后，一层固体残留层沉淀在基板上。典型的干燥时间取决于环境温度和湿度以及水滴的大小。在正常情况下，在喷墨打印应用程序中，典型大小的液滴需要几秒钟干燥时间。这意味着此过程的两个阶段，即扩散和干燥，几乎不会相互影响，而且可以分别建模。

发生在干燥阶段的过程对于干燥之后的沉积结构有着很重要的影响。在传统的图形应用中，视觉外观取决于干燥过程，然而在现在应用较多的在生物传感器^[1]中的沉淀蛋白质，或在电子材料中应用较多的光电材料^[2]中，层厚度的分布决定了沉积的功能层^[3]。这种分布基于材料在干燥过程的再分配^[4]。

本章专注于无孔隙基板上的干燥过程。此外，大量的研究已对多孔基体上液滴的特性进行了测定，研究包括试验和分析的数值模拟^[5,6]。后面就会提出一个合适的模型推导和用来解决模型的方程数值方法。7.3 节给出了一些典型的结果，将会在液滴的接触线固定和不固定的情况下设置变量。这两个过程取决于扩散、后退接触角和基板的光滑性。

7.2 液滴干燥建模

Deegan^[7-9]解释了典型的桌子上的咖啡液滴形状，即所有咖啡液滴在水分挥发之后移动到原来的液滴边缘，这是他对干燥过程的一项重要贡献。Deegan 模型假定是因为液滴存在表面张力使得液滴能够保持在干燥球冠的形状。由于在

液滴边缘蒸发较快, 对流从中心运动到边缘会传输溶质。扩散抵消这一过程, 但往往不那么重要, 尤其是对于大型溶质分子, 它们的扩散系数很小。另一个很重要的关于这个模型的延伸是由 Fischer^[10]提出的, 他没有假设在干燥过程中的球形液滴形状, 但他根据力的存在, 得到了一个关于形状的演化方程。该扩展也可以具体化, 例如浓度依赖性黏度, 最初的溶质浓度已经很高的情况下发挥着非常重要的作用^[3]。

7.2.1 流体模型

在本节的其余部分, 首先得到合适的液滴及干燥过程中溶质的浓度的控制方程, 这对于微米大小水滴是适用的。派生的起点是液滴的 Navier – Stokes 方程。如果假设一个不可压缩液体的液滴, 流体动力学方程可以写成

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} - g \mathbf{e}_z \quad (7.1)$$

连续性方程:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (7.2)$$

式中, $\mathbf{u}$ 代表流体速度; ρ 和 η 代表质量密度和流体动力学黏度; p 代表压力; g 表示重力加速度, 方向为 z 负方向。

不同数量级的式 (7.1) 和式 (7.2) 可以通过引入特征值来评估液滴水平方向的大小 R 和垂直方向液滴的大小 H 。合适的液滴半径和高度在最初的传播阶段之后确定。如果液体在垂直方向的标准速度等于在液滴表面的平均蒸发速度 $v_{e,av}$, 那么典型的水平速度的值等于:

$$V = v_{e,av} \frac{R}{H}$$

如果液滴的半径大于它的高度, 所求的速度大于标准的垂直速度。因此用 V 标定水平速度分量, 用 $v_{e,av}$ 来标定垂直速度分量。最合适的时间表是 R/V 。

接下来分解速度在水平方向的分量为 $\mathbf{u}_{\parallel}$, 垂直分量为 w : $\mathbf{u} = \mathbf{u}_{\parallel} + w \mathbf{e}_z$ 。通过这种方式, Navier – Stokes 方程的水平速度与垂直速度的分量可写为如下形式:

$$\text{We} \left(\frac{\partial \mathbf{u}_{\parallel}^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla \mathbf{u}_{\parallel}^* \right) = -\frac{R}{R_c} \nabla^* p^* + \text{Ca} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{u}_{\parallel}^*}{\partial z^{*2}} + \frac{H^2}{R^2} \nabla_{\parallel}^2 \mathbf{u}_{\parallel}^* \right) \quad (7.3)$$

$$\text{We} = \left(\frac{\partial w^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla w^* \right) = -\frac{R^3}{H^2 R_c} \frac{\partial p^*}{\partial z^*} + \text{Ca} \left(\frac{\partial^2 w^*}{\partial z^{*2}} + \frac{H^2}{R^2} \nabla_{\parallel}^2 w^* \right) - \text{Bd} \quad (7.4)$$

这里引用星号为缩放变量, 符号 $\nabla_{\parallel}$ 为梯度算子的水平分量。另外, 规定 Ca 是毛细管数, 定义为

$$\text{Ca} = \frac{\eta V}{\sigma} \frac{R^2}{H^2} \quad (7.5)$$

We 为韦伯数, 计算公式为

$$\text{We} = \frac{\rho V^2 R}{\sigma} \quad (7.6)$$

Bd 为 Bond 数, 计算为

$$\text{Bd} = \frac{\rho g R^2}{\sigma} \quad (7.7)$$

最后, R_c 典型是曲率半径, σ/R_c 作为压力的典型值, 其中 σ 是表面张力。

7.2.2 润滑近似

为了估计 Navier - Stokes 方程数量级的大小, 假设一个具有代表性的数据: $V = 1 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 、 $R = 1 \times 10^{-4} \text{ m}$ 、 $H = 1 \times 10^{-5} \text{ m}$ 、 $R_c = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、 $\sigma = 0.03 \text{ N/m}$ 、 $\rho = 1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、 $\eta = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ 。有这些数据可以得到 $\text{We} = 3 \times 10^{-12}$ 、 $\text{Ca} = 3 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Bd} = 3 \times 10^{-3}$ 。

根据溶液在干燥过程中的初始浓度, 黏度会增加几个数量级, 导致毛细管数成比例增加。然而小 Bond 和韦伯数证明, 目前的缩放是有效的。因为选择的参数是典型的数值, 在式 (7.3) 和式 (7.4) 左边的对流项、重力项、在式 (7.3) 黏度上的水平方向衍生项、垂直 Navier - Stokes 方程式 (7.4) 完整的黏度项可以忽略。

因此控制方程可以简化为

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (7.8)$$

$$\nabla_{\parallel p} = \frac{R_c}{R} \text{Ca} \frac{\partial^2 \mathbf{u}_{\parallel}}{\partial z^2} \quad (7.9)$$

为了方便起见, 省略星号。这些方程类似导出了 Fischer^[10] 的轴向对称情况。这里使用的近似, 水平长度尺度大于垂直尺度, 被称为润滑近似。

从式 (7.8) 可以看出, 压力的数值仅仅是坐标 x 和 y 的函数。 $\mathbf{u}_{\parallel}$ 可以由式 (7.9) 在基板没有滑移 $\mathbf{u}_{\parallel}(z=0)=0$ 、在接口没有压力边界 $\partial \mathbf{u}_{\parallel} / \partial z = 0$ 的条件下, 由 $z = h(x, Y)$ 决定:

$$\mathbf{u}_{\parallel} = \frac{1}{\text{Ca}} \frac{R}{R_c} \left(\frac{1}{2} z^2 - hz \right) \nabla_{\parallel p} \quad (7.10)$$

接口的时间演化高度 $h(x, y)$ 是由垂直方向的连续方程决定的。结果为

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla_{\parallel} (h \langle \mathbf{u}_{\parallel} \rangle) - v_e = \frac{1}{3\text{Ca}} \frac{R}{R_c} \nabla_{\parallel} (h^3 \nabla_{\parallel p}) - v_e \quad (7.11)$$

在这里, 括号表示液滴的平均高度。此外, 在最后一步, 式 (7.10) 已经

代替了流体速度，并且 v_e 表示当地的蒸发速度。这个方程可以解决如果压力可以由液滴的高度表示、如果当地的蒸发速度是已知的。对于重力和静水压力可以忽略不计的润滑近似，压力的两项因素必须予以考虑： $p = p_L + \Pi$ ，一个因素是表面张力造成的压力，这取决于当地的曲率界面和润滑近似：

$$p_L = -\frac{R_e H}{R^2} \nabla_{\parallel}^2 h \quad (7.12)$$

另一个因素是分离压力，它和分子间相互作用有很大联系，并且可以描述一条移动的接触线。对于没有接触线的情况，会使用 Schwartz 和 Eley^[11] 提出的方程：

$$\Pi = -B \left(\left(\frac{h^*}{h} \right)^n - \left(\frac{h^*}{h} \right)^m \right) \quad (7.13)$$

式中， B 是一个正数； n 和 m ，并且 $n > m$ ，是两个正整数常量； h^* 表示前驱膜的厚度，并且假设薄膜覆盖基板的干燥部分。

可以看出楔裂压力只有一项作用，如果液滴的高度和前驱膜厚度是同一数量级的，而不是常数。式 (7.13) 第一项描述了液体和固体之间的斥力，而第二项是吸引力。相关常数 B 是平衡接触角 θ_e 是在静止状态下的一种平衡力：

$$B = \frac{1}{h^*} \frac{(n-1)(m-1)}{n-m} \sigma (1 - \cos \theta_e) \quad (7.14)$$

对于小角度的接触角，也可以表示为

$$B = \frac{1}{2h^*} \frac{(n-1)(m-1)}{n-m} \theta_e^2 \quad (7.15)$$

n 和 m ，各种可能性已经在相关文章中被提出， n 和 m 的变化可以改变势阱的深度和小距离排斥力。当 $n=9$ 、 $m=3$ 时可以运用于著名的 Lennard-Jones 势阱。Teletzke 等人^[12] 使用 $n=3$ 、 $n=2$ 模拟固体基板上的水滴蔓延。这些值低的优势在于拥有更好的数值算法的稳定性。

对于固定接触线，楔裂压力可以忽视，因此空气的交互和液滴不需要建模。在这种情况下，液滴高度的演化方程取代式 (7.12)、式 (7.11) 为

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{3Ca} \frac{H}{R} \nabla_{\parallel} (h^3 \nabla_{\parallel} \nabla_{\parallel}^2 h) - v_e \quad (7.16)$$

7.2.3 溶质浓度

液滴的溶质浓度变化与流体速度和对流扩散有关。由溶质的质量守恒定律可以得到一个演化方程：

$$\frac{\partial (ch)}{\partial t} + \nabla_{\parallel} (c < \mathbf{u}_{\parallel} > h) = \nabla_{\parallel} (D_l h \nabla_{\parallel} c) \quad (7.17)$$

式中， c 代表溶液的浓度； D_l 代表液体中溶质的扩散系数，在这个对流扩散方

程, 浓度的垂直方向的分量已经被忽视。

这种假设是当扩散运输主要在垂直方向而不是水平方向的对流运输, 通常在 $VH^2/RD_l \ll 1$ 的情况下是成立的。对于上面提到的典型参数值, 当 $D_l \gg 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 时方程也能够满足。如果使用了相同的伸缩量的长度和时间尺度的液滴的形状, 无量纲的扩散系数为

$$D^* = \frac{D_l}{RV}$$

在接下来的部分所示的示例中, 为了简单起见, 考虑一个轴向对称液滴。如果 r 表示轴向坐标, 那么液滴的界面可以写为 $z = h(r)$ 。液滴高度的演化方程为

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{3\text{Ca}} \frac{H}{R} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rh^3 \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right) - v_e \quad (7.18)$$

注意, 常数参数在右边的第一项 $H/(\text{Ca}R)$ 值大而物理参数的典型值为 1。括号之间的数值等于零, 加入液滴的曲率沿界面是恒定的。因此, 一个小偏离球冠的形状会导致大的恢复力。这是为什么 Deegan^[8] 假定液滴干燥过程中仍然是一个球冠。假如轴向对称和需要解决的只有浓度方程数值, 在这种情况下, 液滴的形状和对流速度可以通过分析来解决。然而, 靠近液滴的边缘并且接触线未被固定的情况下, 偏离球形会变得很大, 因此这里的一般形状接口必须考虑。

7.2.4 蒸发速度

为了能够解决式 (7.11) 得到液滴的高度, 蒸发速度为水平坐标的函数的表达式是必要的。这速度取决于蒸发过程中最慢的一步, 它可以是液滴之间的接口的传输速率和空气或饱和蒸气的扩散界面之上的扩散。即使液滴为微米大小, 一般的蒸汽扩散消耗的时间的 10^{-6} s , 而一般的接口转移率通常是 10^{-10} s 。因此, 可以假设蒸气的扩散是受限制的一步。

在这种情况下, 蒸发速度可以由在空气当中液滴蒸气浓度扩散方程的解决方案得出。相关的边界条件是蒸气浓度等于在边界的饱和空气浓度以及远离边界的大量的蒸气浓度。即使对相对简单的球冠几何形状的液滴, 这个问题也非常难解决^[7, 9]。如果是一个非常薄的液滴, 这与润滑近似一致, 在一个轴向对称液滴上, 蒸发速度可以写成如下方程式^[13, 14]:

$$v_e = \frac{2}{\pi} \frac{D_v(\rho_s - \rho_\infty)}{\rho \sqrt{R^2 - r^2}} \quad (7.19)$$

式中, D_v 是蒸气在空气中的扩散系数; ρ_s 和 ρ_∞ 是饱和蒸气的质量密度和体积; ρ 表示液体质量密度, 和以前所说的一样。

结合式 (7.19), 在液滴界面总的挥发速率为

$$\frac{dV}{dt} = -4D_v \frac{\rho_s - \rho_\infty}{\rho} R \quad (7.20)$$

这说明蒸发率与液滴半径成正比，而不是其表面积。这是基于扩散是在蒸发过程的一个受限制的步骤的一个结果。在真空情况下，通过接口传输是受到限制并且总蒸发率与液滴的表面积成正比。

7.2.5 数值计算法

可以看到式 (7.18) 是一个非线性偏微分方程，最大径向坐标四阶导数。因此，数值解的方法必须选择一些能够保证稳定性且没有时间限制的方法。使用直线法，将液滴高度的偏微分方程转化为常微分方程组。为此，空间域是由一个有限体积离散方法且是拥有近似的空间导数中央差异的一种方法。通过这种方式，质量守恒也保证了离散级别。为了应对大范围的非线性常微分方程组的特征值，集成的时间由一个四阶精确的 Gear 方法解决^[15]，它适合解决一些疑难的问题。对于圆柱坐标问题，必须特别注意在对称轴附近的问题，如 $r=0$ 。这说明，如果液滴高度的值和压力值在细胞的中心使用或者速度在网格点的值对称条件会被运用时所有数值问题应该被规避。

一旦液滴的高度和速度是已知的，由式 (7.17) 溶质浓求得数值解相当容易，因为浓度方程是线性的不会太复杂。因此，标准的数值方法可以用于解这个方程。而对于对流和扩散条件，应当运用二阶精确中央有限体积方法。这将确保没有添加扩散数值。然而，网格大小应选用足够小，以防止数值不稳定。时间集成与二阶准确隐式 Crank - Nicolson 方法一同运用。在一维空间中，由于空间离散化得到的三阶对角矩阵必须被解决。

7.3 小结

在本节中，展示了几个基于润滑近似的数值模拟结果，这些数据关于拥有和没有接触线的。在几乎所有的例子当中，保留了如前所述的润滑近似中的典型参数的值。研究的结果以无量纲形式呈现，初始液滴半径 R 和高度 H 作为水平和垂直方向的长度尺度，并且时间由 R/V 规范。如果没有蒸发，初始液滴形状总是选为平衡形状。对于固定接触线，是一个球冠形状，拥有常曲率，但在润滑近似里这是一个椭圆抛物面。对于没有固定接触线的初始液滴是由表面张力和楔裂压力引起平衡的压力决定的。为了使接触线的运动，一个前驱膜厚度 $h^* = 0.01H$ 添加在液滴旁边干燥部分的基板上^[16]，将式 (7.13) 楔裂压力中的参数设为 $n=3$ ， $m=2$ 。参数 B 决定了接触角并且给出了一个与最初浅液滴的较小接触角值一致的数值。

7.3.1 液滴形状演变

图 7.1 显示了液滴形状的演变，液滴中没有溶质但拥有固定接触线。图 7.1 显示了在蒸发阶段液滴高度逐渐降低，形状仍然非常接近球冠，只是在液滴的挥发后半段液滴会变得非常薄，表明对流的速度与液滴接触线附近的挥发速度不一致。因此，接触线向内移动，这是因为毛细管数有限。毛细管数为零，整个蒸发过程都会保持球形形状，但是在挥发的早些时候毛细管数较多的液滴不能保持固定接触线。在图 7.2 中，这个液滴的体积将作为时间的函数。这个数字清楚地表明，液滴的蒸发率是常数，只要接触线停留在同一个位置，这个结果符合式 (7.19)，因为液滴拥有固定的半径数值。后期的蒸发过程中，液滴半径和蒸发率都会降低。

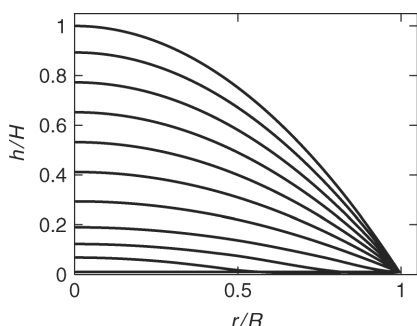


图 7.1 没有溶质与固定接触线液滴的形状的演变。行对应等距

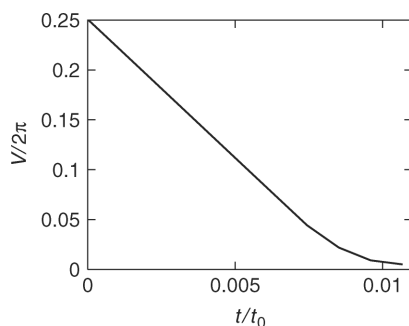


图 7.2 无溶质有固定接触线液滴的体积与时间的变化关系

相应的无接触线的液滴的情况如图 7.3 和图 7.4 所示。液滴接触线的接触面的形状明显不同于拥有固定接触线的抛物线的形状，这是由于存在楔裂压力。在蒸发的阶段接触角保持不变。另外，由式 (7.20) 可知，液滴总的挥发速度正比于液滴的半径，因此挥发速率会随着时间减小。对于标准的球冠，液滴体积会与 $(t_0 - t)^{3/2}$ 成正比，其中 t_0 为总干燥时间。然而，由于楔裂压力的影响这个结果不一定正确，尽管最初这个结果吻合。

7.3.2 薄膜层厚

接下来，引进溶质与和液滴高度有关的式 (7.17) 求解。在最初的情况下，采取一个统一的溶质浓度。蒸发过程取决于初始浓度的值，因为形成紧密堆积的溶液溶质浓度不能大于某一极限值。为了给这一特点建模，溶质和液体的对流在达到最大值溶质的浓度时是停止的。如果最初的溶质浓度大，那么最大浓度值将会很早到达。比较初始浓度较高的结果，0.1 可能是最高的浓度值，与刚开始的较低的初始浓度相比，小了 9/10。

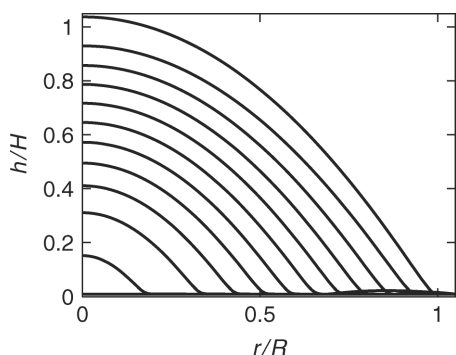


图 7.3 没有溶质且无线接触线液滴的形状演变，行对应等距

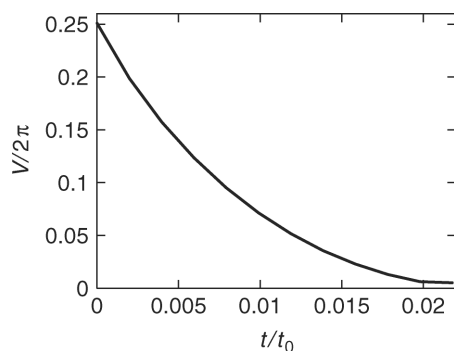


图 7.4 没有溶质且无线接触线液滴的体积作为时间的函数

首先，考虑液滴接触线固定的情况。图 7.5 和图 7.6 分别显示高浓度与低浓度在挥发过程后层厚度的大小，并且扩散系数的值非常小。稍后将讨论影响扩散系数变化的众多因素。结果显示在液滴的边缘厚层附近和中心薄层附近都有典型的咖啡污迹效应。在液滴边缘附近蒸发速度大于中心的挥发速度，并且界面的曲率中心保持一致，较大的蒸发速度必须由从液滴中心到边缘的对流速度来补偿。溶质的传递依靠从液滴中心岛边缘的对流。最初的溶质浓度越小，达到最大程度的浓度需要的时间更多，因此对于较小浓度的初始溶液咖啡效应越显著。在现在的例子当中，假设流体的黏度不取决于溶质的浓度。如果采用浓度影响黏度的理论，溶质的对流在浓度较高的地方会受到阻碍，并且咖啡效应会受到抑制^[3]。

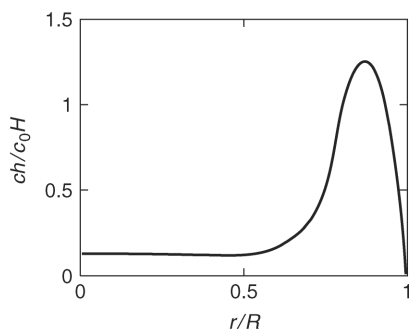


图 7.5 具有固定接触线并且溶液初始浓度较高的情况下挥发后层厚度与半径的函数关系

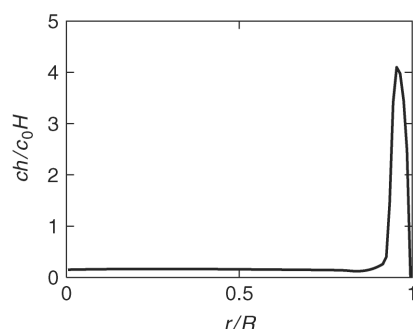


图 7.6 具有固定接触线并且溶液初始浓度较低的情况下挥发后层厚度与半径的函数关系

图 7.7 和图 7.8 分别反映出了没有接触线并且溶液初始浓度较低和较高的情况下挥发后层厚与半径的函数关系。在这种情况下，在液滴的边缘附近的楔裂压力，将试图维持一个恒定的接触角。因此，接触线将移向液滴的中心，如图 7.3

所示。因此，对流速度小于拥有固定接触线的情况。这将导致液滴边缘附近的浓度有所增加，使层厚度更均匀。结果所示数据有点违反直觉。期望是初始溶质浓度较低的液滴边缘附近层厚度较深，就像在一个固定的接触线的情况。然而，对于初始浓度越高溶液，最大浓度很可能在液滴的边缘附近很快达到。因此，液滴的形状演化看起来更像图 7.1 所示的固定接触线情况，而不是如图 7.3 所示的无固定接触线的情况。对于初始浓度较低的溶液，在接触线开始移动前最大浓度是不会出现的，并且形状的演化不会因溶质的存在而改变。相比固定接触线，可移动接触线的液滴容易形成平层的形状，尤其是最初的溶质浓度很低的情况下。

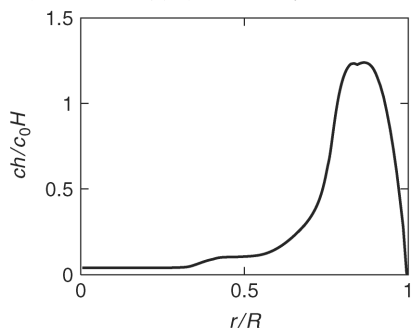


图 7.7 具有可移动接触线并且溶液初始浓度较高的情况下挥发后层厚度与半径的函数关系

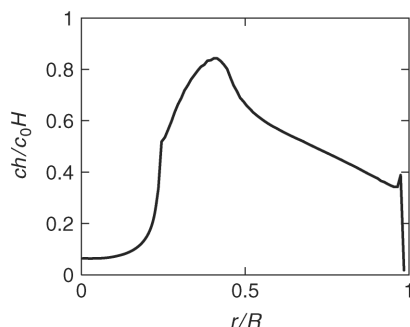


图 7.8 具有可移动接触线并且溶液初始浓度较低的情况下挥发后层厚度与半径的函数关系

7.3.3 扩散影响

最后研究扩散系数的影响。在上面所示的结果当中，扩散系数很低，所以扩散的影响可以忽略不计。这种情况会运用到实际情况当中，例如对于 DNA 分子在水里，它的扩散系数为 $D_l = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。小分子在水中的扩散系数大几个数量级。扩散将试图抵消对流的液体从液滴的中心到边缘引起的浓度梯度的改变。因此可以预期，对于较大的扩散系数的咖啡污迹的效果在减弱，如图 7.5 和图 7.6 所示。扩散会导致液滴的边缘附近溶质浓度较低，因此溶质浓度达到最大的时刻可能会延迟。

图 7.9 显示了在有固定接触线和高初始溶质浓度情况下最终的蒸发后层厚度的大小。结果表明扩散系数的值在 $D_l = 1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 。扩散系数最小时的层厚与上述结果不符，且与扩散系数变为 10 倍时的偏差很小。进一步放大 10 倍的 D_l 清楚地显示了扩散的影响，这减少了咖啡污渍效果。对于两个最高 D_l 值，如图 7.9 中所示，扩散的影响是如此强烈，溶质浓度在整个蒸发过程中几乎是不变的。因此，当液滴半径最大时的瞬间溶质浓度也达到最大值，这对最后一层厚度有着绝对的影响，并且最后呈现球冠的形状。但是，如此大的扩散系数在水中是不会出现的。

图 7.10 显示了浓度低的初始溶质所对应的结果。并且, 对于较低的扩散系数所得到的结果和图 7.6 所示结果一样, 另外, 10 倍的扩散系数会得到相似的结果。对于较大的扩散系数, 扩散是一个很显著的影响, 会导致一个更一致的溶质浓度。与前面最初的溶质浓度高的例子相比, 溶质最大浓度不会出现直到接触线开始向中心移动, 这是因为液滴毛细管数的有限。这个结果在图 7.1 中也可以看出。在稍后的时间, 达到最大浓度的区域仍有液体存在。这就解释了 7.10 球冠形状最后层厚度的偏差。

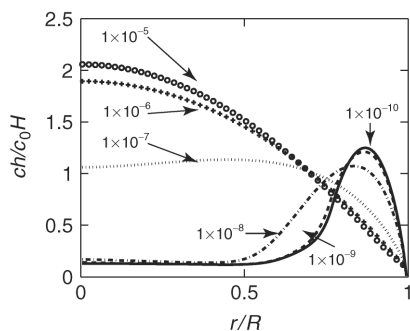


图 7.9 不同扩散系数、初始浓度较高、无固定接触线的液滴在挥发之后层厚度与半径的关系

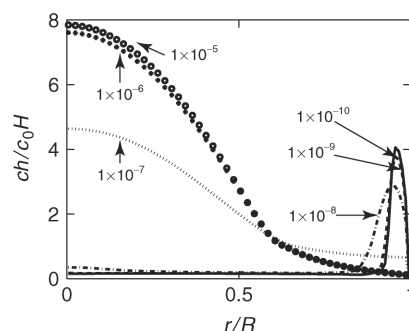


图 7.10 不同扩散系数、初始浓度较低、无固定接触线的液滴在挥发之后层厚度与半径的关系

总之, 可以表示为对现实的扩散系数值, 扩散的影响是有限的。不过, D_l 值非常小的时候, 可以适用于大分子, 比如 DNA 溶在水里, 可以不用再假设忽略垂直方向的浓度变化。结果是一个二维溶质浓度对流扩散方程得到解决。

致 谢

本章中所描述的研究得到了荷兰技术基金 STW、NWO (荷兰科学研究组织) 的应用科学部门以及荷兰经济部技术项目的支持。作者要感谢 Océ 和飞利浦研究所对本章主题有价值的讨论。

参 考 文 献

1. Dufva, M. (2005) Fabrication of high quality microarrays. *Biomol. Eng.*, 22(5–6), 173–184.
2. Hjelt, K.T., Van den Doel, R., Lubking, W., and Vellekoop, M.J. (2000) Measuring liquid evaporation from micromachined wells. *Sens. Actuators*, 85(1–3), 384–389.
3. Van Dam, D.B. and Kuerten, J.G.M. (2008) Modeling the Drying of Ink-Jet-Printed Structures and Experimental Verification. *Langmuir*, 24(2), 582–289.
4. Rieger, B., Van den Doel, L.R., and Van Vliet, L.J. (2003) Ring formation in nanoliter cups:

- Quantitative measurements of flow in micromachined wells. *Phys. Rev. E*, **68**, 036312.
5. Dijkstra, J.F. and Pierik, A. (2008) Fluid dynamical analysis of the distribution of ink jet printed biomolecules in microarray substrates for genotyping applications. *Biomicrofluidics*, **2**, 044101.
 6. Siregar, D.P., Kuerten, J.G.M., Wijshoff, H.M.A., and Van der Linden, L.T.M. (2010) Numerical simulation of the absorption of a droplet in a porous medium. *Porous Media and Its Applications in Science, Engineering, and Industry: 3rd International Conference*. AIP Conference Proceedings, Montecatini, Italy, **1254**, pp. 135–140.
 7. Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., and Witten, T.A. (1997) Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389**, 827–829.
 8. Deegan, R.D. (2000) Pattern formation in drying drops. *Phys. Rev. E*, **61**(1), 475–485.
 9. Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., and Witten, T.A. (2000) Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, **62**(1), 756–765.
 10. Fischer, B.J. (2002) Particle convection in an evaporating colloidal droplet. *Langmuir*, **18**(1), 60–67.
 11. Schwartz, L.W. and Eley, R.R. (1998) Simulation of droplet motion on low-energy and heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 173–188.
 12. Teletzke, G.F., Davis, H.T., and Scriven, L.E. (1987) How liquid spreads on solids. *Chem. Eng. Commun.*, **55**, 41–82.
 13. Guena, G., Poulard, C., and Cazabat, A.-M. (2007) The dynamics of evaporating sessile droplets. *Colloid J.*, **69**(1), 1–8.
 14. Popov, Y.O. (2005) Evaporative deposition patterns: spatial dimensions of the deposit. *Phys. Rev. E*, **71**, 036313.
 15. Gear, C.W. (1970) *The simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations*, SLAC-PUB-723.
 16. Alleborn, N. and Raszillier, H. (2004) Spreading and sorption of a droplet on a porous substrate. *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2071–2088.

第 8 章 用于制备塑料电子产品的无机墨水的后打印流程

Jolke Perelaer

8.1 简介

8.1.1 喷墨打印

喷墨打印的导电先驱材料通常是金属纳米粒（NP）或者是金属有机复合体，这种材料可能已经被用作卷轴式生产的一个相对快捷的技术^[1-3]。但是，时长大于 30min 和温度高于 250℃ 的烧结对于致使先驱化合物的导电是必要的。特别是，长时间的烧结对于 R2R 生产线是不可定量的，并且高温烧结与纸或者是常见的玻璃转变温度（ T_g ）相对较低的片状聚合物如聚乙烯、对苯二酸盐是不匹配的。这限制了更多昂贵聚合物的选择。烧结的温度和时间都必须降低，因此，这成为了过去几年中许多科学家的研究主题^[1,2,4,5]。

8.1.2 印制电子产品

金属先驱墨水喷墨打印被用于许多应用中，比如 PCB 上的电路互连^[6]、一次性显示、射频识别（RFID）标签^[7]、有机薄膜晶体管^[8]和电致变色器件^[9]。此外，大面积打印也成为可能^[10]。虽然在塑料电子应用中，金属先驱墨水作为一种快速制造工具的喷墨打印已经取得许多成功，但有些挑战依然存在。

第一，加工温度必须低于基材的 T_g 和防护材料的热分解温度，如隔音或绝缘材料。第二，喷墨打印的当前分辨率大约是微米级，所以不能与光刻技术相比较。拥有纳米级分辨率的技术包括软光刻、照片光刻、纳米压印光刻技术^[11]。在过去的 60 年里，经过大量资金投入和知识分子的努力，当前工业最高水平 32nm 的特征尺寸已经取得成功。这种技术对国内最高水平是必要的，当焦点是速度或特征密度以外的特性时，对于高频电路，喷墨打印才起作用。喷墨打印的巨大优势是它是一个“无掩模”的过程，它可以快速从一个设计切换到另一个不需要一组新的昂贵的掩模，这使处理流程更灵活^[12]。这也不仅限于一些刚性基材，如硅或砷化镓。因此，要在分辨率和灵活性方面作出权衡。

最后,电导率必须达到一定的依赖于应用程序的值。通常情况下,所获得的电导率在烧结过程中仅仅是金属体积电导率的一小部分。从先驱墨水到块状材料的转换受到处理温度的影响,这很好地低于块状金属熔点。这可以通过多层打印来补偿^[13],它的代价是需要更多的时间和材料。因此,在加工条件和特征导电性之间出现了另一个权衡。

本章的首先讨论了喷墨打印导电先驱墨水,包括无机纳米粒子和金属-有机分解物(MOD)墨水和使用这些材料的优势。之后介绍了后印过程的多样选择,以一种不影响基材的方式,使先驱墨水转换为导电的材料。传统烧结技术,如标准的对流炉可以与新的、可替代的以及更多的选择方法做比较。此外,对烧结的机理过程进行了讨论。最后做了小结并提出了对该领域未来发展的一些展望。

8.2 喷墨打印和金属墨水后打印流程

8.2.1 金属选料

对于喷墨打印的导电特征首选含金属的墨水,比如接触和相互连接,因为其相比于导电聚合物具有优越的电导率^[14]。墨水可以划分为两个主要类型:第一类是MOD墨水^[15],它是基于一种溶解在合适溶剂的金属盐。自20世纪80年代后期,MOD墨水就已经用于喷墨打印了^[16]。墨水的第二类是悬浮的纳米粒子,被称为纳米墨水^[17]。

它与MOD墨水不同的是以复合物为基,因此被视为溶剂,纳米油墨含有的金属纳米颗粒的直径为1~100nm。这是在1976年^[18]Buffat和Borel通过揭示直径小于10nm的黄金纳米粒的熔点显著降低而发现的,如图8.1a所示,当直径低于5nm时,它们的熔点从1064℃到降低至300℃。Allen等人^[19]后来表示,这种熔点的降低也适用于其他金属,如锡、铅和铋。图8.1b中的熔点接近粒子半径的倒数,数据显示出了近似线性的关系。同时还发现,平面代替球面并没显示出熔点的降低。这表明,颗粒尺寸的熔化依赖于内部静水压引起的表面应力和大的粒子表面曲率,而不依赖平面。

每种类型的墨水有优势也有劣势。例如,MOD墨水是减少喷嘴堵塞和不需要胶体稳定剂。NP墨水通常有较高的颗粒负载和有更广泛的商业应用并且已报道了具有较低的接触电阻^[8]。

理想的情况下,含金属墨水会很便宜,容易制备、存储和喷墨打印,并在沉积和后处理后有着高的电导率。银的体电阻率最低($1.59 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$),其次是

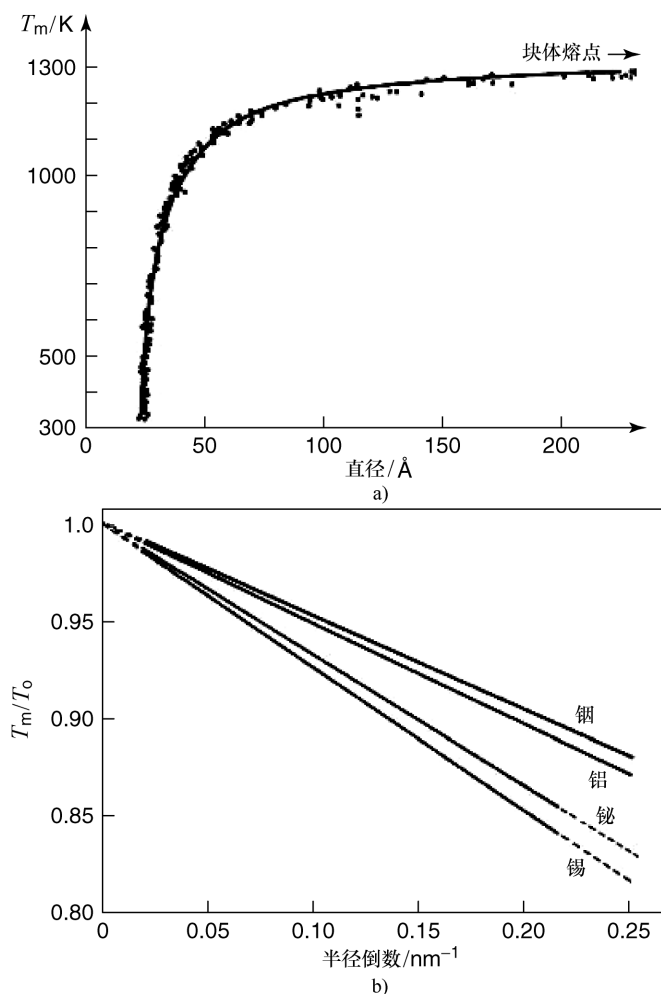


图 8.1 黄金 (a) 与铅、铋、锡和钢 (b) 在熔点时粒径的影响

((a)和(b)引自参考文献[18]和[19], ©2011, 美国物理学会和爱思唯尔科学出版社

铜 ($1.72 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$), 然后是金 ($2.44 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$), 这使银成为最优选的材料。然而, 在价格方面, 10z[⊖]黄金的成本约为 1300 美元, 而 10z 白银的价格为 27 美元, 1 盎司铜的价格约为 30 美分^[20]。

尽管铜的价格低, 但它在空气中自发氧化的缺点使铜处理起来相当复杂。如图 8.2 所示, Magdassi 等人^[21]将纳米铜包覆了银壳, 这样, 就允许墨水在空气上使用。这种方法似乎是稳定的, 原因是几个月后, 没有在喷墨打印的铜图案上发现氧化物的形成。

另一方面, 几乎金是最贵的。目前由于银的合成相对简单^[22], 报道最多的

⊖ 10z = 28.3495g。——译者注

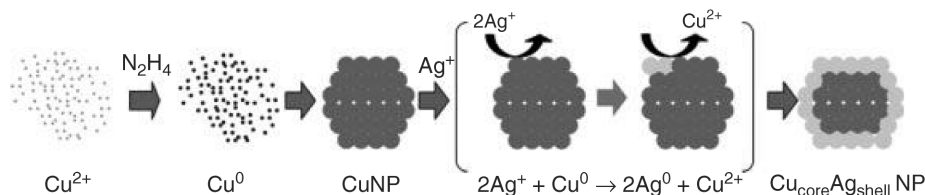


图 8.2 铜纳米粒子的合成示意图和金属银壳的合成反应。铜原子表面作为对银离子的还原剂
(引自参考文献 [21], ©2011, 英国皇家化学学会)

是银的使用。

最近, Van Hest 等人报道了一种 Ni - MOD 喷墨打印的配方, 包含溶剂减少的镍盐和低摩尔质量的络合剂。这种墨水在 200℃ 玻璃基材上印成 80 μm 宽的线^[23]。虽然对于常见的聚合物箔这个温度太高, 但由于它具有良好的导电性, 其价格也只有银的一小部分, 所以人们也有很大的兴趣去选择这种金属。

8.2.2 后打印流程转化为无机先驱墨水

含金属先驱墨水被沉积到基板之后, MOD 和 NP 墨水都需要额外的处理步骤, 使打印图案导电: 这一过程称为烧结。对于 MOD 墨水, 金属络合物的转换通常发生在一个低于 200℃ 的相对低的温度^[24], 尽管温度低于 150℃ 也曾被报道^[2]。金属络合物转换后, 金属纳米粒子在原位产生, 它需要烧结形成更大的聚集体。加热 NP 墨水, 纳米粒失去有机壳, 直接物理接触后开始显示出导电性。金属粒子间接触时, 电导率才升高, 并且形成了具有连续渗透整个网络的打印特征。银粒子间的有机层有几纳米, 足以防止电子从一个粒子移到另一个^[1]。无论是通过去除有机壳还是转换金属络合物而创造出金属纳米粒子, 通过 Ostwald 熟化^[25]形成了大颗粒; 由于粒子表面积越大, 表面越小。当粒子直径约为原始大小的 1.5 倍时, Ostwald 熟化过程结束, 留下了多孔结构和比粒状材料具有更低的电导率。在 Ostwald 熟化过程中, 粒子间的物质不传输, 这完全是扩散的本质^[26]。粒子的迁移和合并形成大颗粒。在烧结过程中, 相对密度随着温度或压力的增加而增加, 随着粒度的增加而降低^[27]。充分地致密化, 即孔的消失, 可以随着高压产生快速扩散的气体来获得。

Gamerith 等人发现, 烧结时, MOD 和 NP 墨水的表面形貌都强烈依赖于烧结温度和时间。随着烧结温度的升高, 基于银先驱体的薄膜晶粒尺寸和均匀性增加, 而对于基于 NP 的材料, 观察到了很多微晶的不利生长^[8]。

烧结含金属墨水有两个属性是很重要的: 第一, 使墨水转换成导电物的最低温度, 这主要取决于在墨水中有有机物的量^[28]; 第二, 在尽可能低的温度下, 获取尽可能最低的电阻率。为了获得低电阻率, 颗粒的烧结需要开始从非常小的接

触区域到形成厚颈，最终形成致密层。通过形成厚颈，之后可以获得高电导率，因此，致密化降低收缩阻力，最终形成较少晶界金属的晶体结构。

8.2.3 传统烧结技术

已经报道的非导电墨水转换主要通过简单地加热完成。然而，典型的烧结温度高于 200°C ^[14]，它不适合普通聚合物基材，这种基材有一个相对低的玻璃化转变温度 (T_g)，如聚酯和聚碳酸酯^[3]。事实上，只有昂贵的高性能聚合物，如聚酰亚胺和聚四氟乙烯，可以在高温下使用，它的缺点是在成本方面，大面积生产实施是不利的。

Lee 等人^[29]描述了水银胶体的分散，主要是为环境友好型化学品作准备，如水和乙二醇。为获得良好的导电线，温度需要高达 300°C ，虽然只有 10min，却是必要的。Schubert 和同事^[1]通过降低有机添加剂，已经制备了液态银墨水与低温固化。使用来自 Mitsui 的银粉制备银墨，弱吸附粘接材料，如聚(乙烯氧化物)或聚(乙烯醇)，而不是胺、酰胺或巯基，对银颗粒，这通常是强结合基团。在 80°C 下低含量的有机添加剂已经显示出导电性。类似地，先前已经有 Huang^[4]等人报道了金墨低温烧结，又制备了使用低摩尔质量的有机添加剂。

使用低含量粘接剂的一个严重的缺点是：所得到的墨水很难喷墨打印，有机粘接剂促进了墨水的打印性，经常补充可确保机械完整性和对基材的附着力^[30]。在溶剂中空间位阻稳定的颗粒基本上屏蔽了范德瓦尔斯 (Vander Waals) 力，相接触颗粒间引入了空间排斥力，避免了集聚^[31]。

8.2.4 替代和选择性烧结方法

作为第一选择，Allen 等人^[32]用直流电流作为选择性烧结技术。这种技术需要烧结前微导电的特征。作者在短短 $2\mu\text{s}$ 和 $100\text{nW}/\mu\text{m}^3$ 的功率密度下获得了块状银 60% 的电导率。在烧结过程中印制 NP 层的导电性增加超过 5 个数量级。此外，作者在银 NP 层上和平板下，采用高压探头与交变磁场证明了无触点烧结 (100V , 300MHz)，如图 8.3 所示。

由 Reinhold 等人^[33]开发的另一个选择性烧结技术是在低压氩等离子体中显示出印制特征。这一过程自上而下地分解了具有印制特征的纳米粒子周围的有机部分，它可以及时增长出表层。在充足的时间烧结之后，印刷特征转换成块状材料。作者证实把胶粘剂绑在部分烧结印制结构上来形成表层，从而消除了顶层导电，留下了指定的未烧结的部分材料。除去上层发现特征性的蓝色外观纳米粒子，并没有显示导电性。然而，外壳到胶带是导电的，相比于之前完整的跟踪表现出类似的性能。随后样品的等离子体处理又产生了导电性。

如图 8.4 所示，在左手边 (I 和 II) 是扫描电子显微镜 (SEM) 的两个不

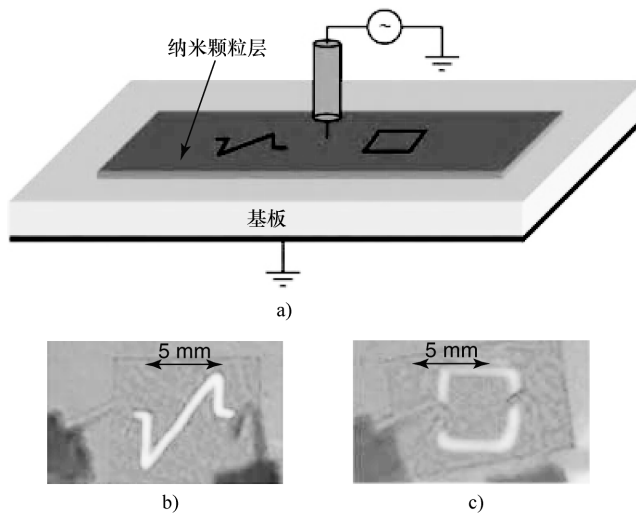


图 8.3 a) 交流无触点烧结探针在纳米粒子层之上和印制基板的接地平板之下的示意图。

红外图像 ($\lambda < 10\mu\text{m}$) b) 脉冲和 c) 方形脉冲 (闭环) 与 $U_{\text{DC}} = 5\text{V}$ 电压施加

在导体上达到图形可视化的目的 (引自参考文献 [32], ©2011, 物理研究所出版)

同区域之间的过渡图像。这些区域是将两倍粘合剂绑在样品上进行重复等离子烧结的结果。在 II 左下方是烧结和未烧结的交汇处, 这里墨水的结构变化是明显的。右边 SEM 图像显示出未烧结材料看起来光滑 (V), 在烧结过程中发生明显的晶粒生长 (III 和 IV)。比较等离子处理后样品的显微结构, 一次又一次地没有显示出明显的差异。使用这种技术, 获得的电导率为块状银的 30% ~ 40%。

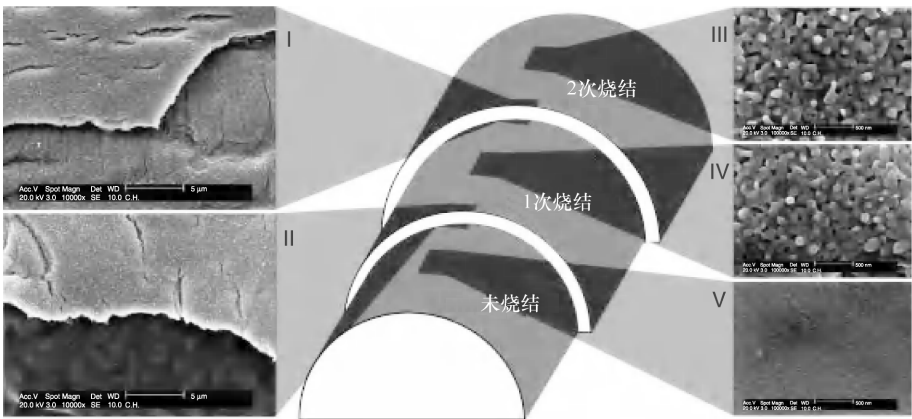


图 8.4 重复烧结后除去表层后的组织

(引自参考文献 [33], ©2011, 英国皇家化学学会)

选择性烧结第三个例子是利用微波辐射^[34]。通常情况下, 高导电性的材料, 例如金属, 在 2.45GHz 的微波频率下有 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 的穿透深度。据认为, 导电粒子

的相互作用与微波辐射,即电感耦合,主要是基于 Maxwell - Wagner 极化,源于材料内界面电荷的积累、导电和涡流^[35]。相对于能较强的吸收微波的导电粒子,显而易见,对于微波辐射,在热塑性聚合物的 T_g 以下的偶极子的极化是有限的,这使得聚合物箔的表层深度几乎是无限的。

使金属纳米粒子暴露在微波中,不仅揭示了烧结过程正在发生,而且缩短为烧结时间的 1/20,而电导率与热烧结时相似。Perelaer 等人^[36]描述,通过使用导电的天线结构,表现出弱的导电特性,曝光时间可减少到只有 1s (见图 8.5)。事实上,天线结构不需要与未烧结的特征有物理接触,使天线可以回收。这个过程可以实现 R2R 生产。与块状银相比,烧结后的特征揭示出高达 34% 的电导率。

最后一个例子,光子烧结,它采用了高强度的白光束烧结金属先驱墨水(见图 8.6)。这种较新的技术是通过 NovaCentrix^[37]来商业化的。该工具可以产生最大值为 $100\text{kW}/\text{cm}^2$ 的非常短的白色光脉冲向靶材提供能量。通过仔细控制灯的工作周期,向墨水传递的能量可以停在正确的时刻,那就是,在转换成导电墨水和防止基板损伤之前已经传递了足够的能量。以 $100\text{m}/\text{min}$ 的平移速度可以得到块状银电导率的 25% ~ 30%。

其他技术已经在公开的文献中报道过,称已用于包括暴露于紫外线辐射^[38]的烧结、脉冲电流烧结^[39]、高温等离子烧结^[40]和激光烧结^[41]。

8.2.5 室温烧结

近年来,在室温下的烧结金属墨水已经进行了大量的研究。Magdassi 等人^[42]发现,银纳米粒子表现为软质颗粒时,接触到相反电荷的聚电解质,在室温下自发聚结。

被这些发现启发,作者把含阳极聚(二烯丙基二甲基氯化铵)的溶液喷印到银膜上。如图 8.7 所示,聚(丙烯酸)使银纳米粒子是稳定的,并形成不用继续加热的导电薄膜。相对比得到的电导率约为块状银的 20%。

室温下粒子的烧结,在聚合物基板上形成导电类型有低热稳定性,甚至在纸上也是可以进行的。作者通过制备一个透明的 PET 基电致发光器件展示了这一过程的可用性。

另一个室温烧结的方法使用 UV (紫外)光在 MOD 墨水中产生“隐像”,然后化学还原^[43]。这个过程是快速的且电导率是块状银的 10%。一个有趣的观点是:当使用 MOD 墨水时会在原位产生纳米粒子。然而,它们往往需要加热去除盐中有害的有机组成部分。代替喷墨打印,使用现成的 NP 或 MOD 墨水和随后的后处理是最理想的在基板的原位上产生需要的导电材料的方法。上述技术被称为反应性的喷墨打印^[44,45]。

Calvert 特等人^[46]报道了利用反应喷墨打印制备导电铜线。使铜盐和硼氢化

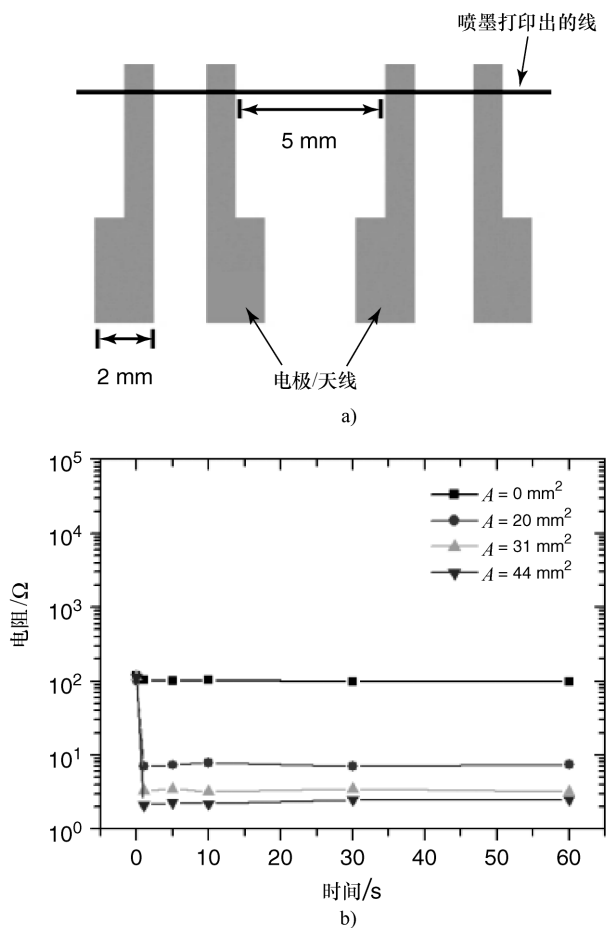


图 8.5 a) 在聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 基板上的印制模板示意图, 与 4 个灰色的银天线和一个顶部黑色的墨水喷印的银天线; b) 最初线电阻为 100Ω 的微波闪光曝光 1 ~ 60s 的模板上 4 个电极的总表面的影响

(引自参考文献 [36], ©2011, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

钠 (NaBH_4) 作为还原剂依次从一个多色惠普公司墨盒的两个分隔的区域通过来喷墨打印, 导电铜线就直接印在纸上, 虽然这是目前仅适用于在试验室规模, 在连续打印时得到的导电性只占块状铜很小的百分比的。反应性的喷墨打印的进一步处理步骤的数量减少可能成为革命性的进步。

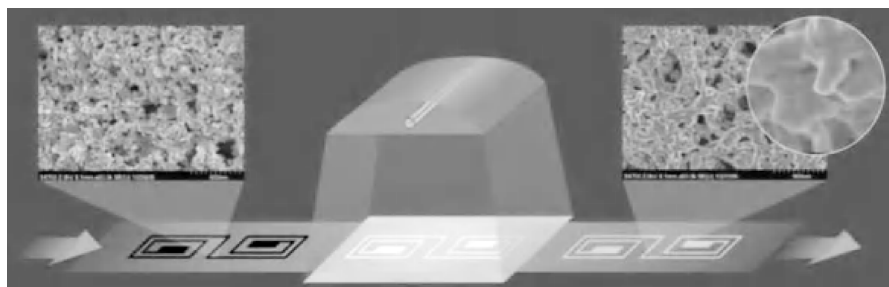


图 8.6 来自 NovaCentrix 的卷轴式从光子烧结工具
(引自 PulseforgeTM宣传册, <http://www.novacentrix.com>)

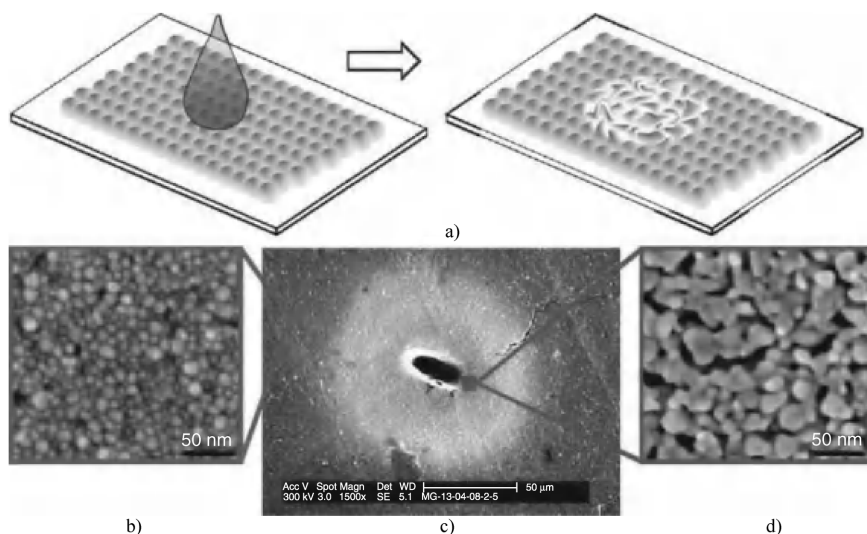


图 8.7 a) 一滴聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDAC)溶液印在银纳米粒子排布上会发生什么的示意图。b~d) 是扫描电子显微镜(SEM)对印制落区(c)的图像和银纳米粒子与PDAC外接触图(b)和内接触图(d)排布的放大图像(引自参考文献[42], ©2011, 美国化学学会)

8.3 小结与展望

本章提供了喷墨打印怎样与含金属的墨水在聚合物基板上用于对印制电子应用来制作金属导电特征的概述。主要的障碍是将金属从绝缘状态到最终的墨水导电。通常转换需要加热,而对常见的温度敏感的聚合物箔不兼容。热量被用来消除周围存在的纳米粒子的有机基团来稳定纳米粒子不被集聚或烧掉 MOD 墨水中的金属盐中的有机组成部分。近年来,研究的主要焦点一直在降低烧结温度和时间上,为了在短时间内获得比块状金属最高的电导率。

对于 NP 墨水,目前烧结温度的降低可以通过降低墨水有机添加剂的量来实

现。然而,当墨水只含少量的稳定材料时,墨水变得很难印制。因此,为了实现稳定、良好的印制效果和较好的电导率,需要找到含金属墨水印制和烧结之间的一个平衡点。

另一个值得关注的问题是当使用含金属墨水时原材料的价格。虽然金是最好的导体,但其价格与其他金属相比是非常高的。尽管铜、镍、铝的成本可能只有黄金的价格的一小部分,但它们对氧的敏感性使材料很难处理。因此,银的使用被大量报道。目前,有前途的进展是用空气稳定的铜/银核/纳米壳制造的喷墨打印。

使用聚合物箔,由于它们降低生产成本,使卷轴式产品具有低玻璃化转换温度,在加工过程中温度不超过聚合物的 T_g 或者是薄膜将永久变形受到人们喜爱。在过去的几年中已报道了一些不使用直接加热替代烧结的方法。快速电烧结和微波烧结技术是非常快速的烧结方法,而在 1s 或更少时间里获得的电导率是块状银的 34% ~ 60%。然而,其特点是快速烧结的成功需要一定的电导率。等离子烧结,即暴露于低压氩等离子体中,显示了从顶层烧结成块状材料和在 15 ~ 30min 产生高达 40% 的电导率。光子烧结用以毫秒为单位的高能白色光脉冲将先驱材料转换为导电特征,可以用于卷轴式生产印制电子应用,是一种很有前途的候选办法。

最近的发展是可以在室温下使金属墨水转换。这是通过物理反应,即通过带负电荷的聚合物稳定剂去除阳离子,或通过反应喷墨打印,即在单一的印制过程中含有先驱金属的双还原剂。

低温烧结和快速烧结技术可以在不久的将来得到更多的探索,这最终会使处理速度加快,可能使卷轴式生产过程具有良好的导电性。

致 谢

本章内容受欧盟第七框架计划 (FP7/2007—2013) 基金 (248816 号) 的财政支持。

参 考 文 献

1. Perelaer, J., de Laat, A.W.M., Hendriks, C.E., and Schubert, U.S. (2008) Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation. *J. Mater. Chem.*, **18** (28), 3209–2115.
2. Smith, P.J., Shin, D.-Y., Stringer, J.E., Reis, N., and Derby, B. (2006) Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns. *J. Mater. Sci.*, **41** (13), 4153–4158.
3. Perelaer, J., Hendriks, C.E., de Laat, A.W.M., and Schubert, U.S. (2009) One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates. *Nanotechnology*, **20** (16), 165303.
4. Moles, S., Redinger, D.R., Huang, D.C., and Subramanian, V. (2003) High-quality inkjet-printed multilevel

- interconnects and inductive components on plastic for ultra-low-cost RFID applications. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **769**, H8.3.1–H8.3.6.
5. Lu, C.-A., Lin, P., Lin, H.-C., and Wang, S.F. (2007) Characterization of the low-curing-temperature silver paste with silver 2-ethylhexanoate addition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (1), 251–255.
 6. Szczech, J.B., Megaridis, C.M., Gamota, D.R., and Zhang, J. (2002) Fine-line conductor manufacturing using drop-on-demand PZT printing technology. *IEEE Trans. Electron. Packag.*, **25** (1), 26–33.
 7. Subramanian, V., Fréchet, J.M.J., Chang, P.C., Huang, D., Lee, J.B., Moles, S.E., Murphy, A.R., Redinger, D.R., and Volkman, S.K. (2005) Progress toward development of all-printed RFID tags: materials, processes, and devices. *Proc. IEEE*, **93** (7), 1330–1338.
 8. Gomerith, S., Klug, A., Schreiber, H., Scherf, U., Moderegger, E., and List, E.J.W. (2007) Direct ink-jet printing of Ag-Cu nanoparticle and Ag-precursor based electrodes for OFET applications. *Adv. Funct. Mater.*, **17** (16), 3111–3118.
 9. Argun, A.A., Aubert, P.H., Thompson, B.C., Schwendeman, I., Gaupp, C.L., Hwang, J., Pinto, N.J., Tanner, D.B., MacDiarmid, A.G., and Reynolds, J.R. (2004) Multicolored electrochromism polymers: structures and devices. *Chem. Mater.*, **16** (23), 4401–4412.
 10. Calvert, P. (2001) Inkjet printing for materials and devices. *Chem. Mater.*, **13** (10), 3299–3305.
 11. Menard, E., Meitl, M.A., Sun, Y.G., Park, J.U., Shir, D.J.L., Nam, Y.S., Jeon, S., and Rogers, J.A. (2007) Micro- and nanopatterning techniques for organic electronic and optoelectronic systems. *Chem. Rev.*, **107** (4), 1117–1160.
 12. Tekin, E., Smith, P.J., and Schubert, U.S. (2008) Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*, **4** (4), 703–713.
 13. Van Osch, T.H.J., Perelaer, J., De Laat, A.W.M., and Schubert, U.S. (2008) Inkjet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates. *Adv. Mater.*, **20** (2), 343–345.
 14. Perelaer, J., Smith, P.J., Mager, D., Soltman, D., Volkman, S.K., Subramanian, V., Korvink, J.G., and Schubert, U.S. (2010) Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials. *J. Mater. Chem.*, **20** (39), 8446–8453.
 15. Dearden, A.L., Smith, P.J., Shin, D.-Y., Reis, N., Derby, B., and O'Brien, P. (2005) A low curing temperature silver ink for use in ink-jet printing and subsequent production of conductive tracks. *Macromol. Rapid Commun.*, **26** (4), 315–318.
 16. Teng, K.F. and Vest, R.W. (1987) Liquid ink jet printing with mod inks for hybrid microcircuits. *IEEE Trans. Compon. Hybrid.*, **10** (4), 545–549.
 17. Meier, H., Löffelmann, U., Mager, D., Smith, P.J., and Korvink, J.G. (2009) Inkjet printed, conductive, 25 μm wide silver tracks on unstructured polyimide. *Phys. Status Solidi A*, **206** (7), 1626–1630.
 18. Buffat, P. and Borel, J.-P. (1976) Size effect on melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, **13** (6), 2287–2298.
 19. Allen, G.L., Bayles, R.A., Gile, W.W., and Jesser, W.A. (1986) Small Particle Melting of Pure Metals. *Thin Solid Films*, **144** (2), 297–308.
 20. <http://www.metalprices.com> (accessed 27 January 2011).
 21. Grouchko, M., Kamyshny, A., and Magdassi, S. (2009) Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing. *J. Mater. Chem.*, **19** (19), 3057–3062.
 22. Schmid, G. (2004) *Nanoparticles: From Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 185–238.
 23. Van Hest, M.F.A.M., Curtis, C.J., Miedaner, A., Pasquarelli, R.M., Kaydanova, T., Hersch, P., and Ginley, D.S. (2008) Direct-write contacts: metallization and contact formation. 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, CA, 04922798.
 24. Wu, Y., Li, Y., and Ong, B.S. (2007) A simple and efficient approach to a printable silver conductor for printed

- electronics. *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (7), 1862–1863.
25. Ostwald, W. (1896) *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Vol. 2, Part 1, Leipzig.
 26. Goeke, R.S. and Datye, A.K. (2007) Model oxide supports for studies of catalyst sintering at elevated temperatures. *Top. Catal.*, **46** (1–2), 3–9.
 27. Kang, S.-J.L. (2005) *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, pp. 37–77.
 28. Liang, L.H., Shen, C.M., Du, S.X., Liu, W.M., Xie, X.C., and Gao, H.J. (2004) Increase in thermal stability induced by organic coatings on nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **70** (20), 205419.
 29. Lee, H.-H., Chou, K.-S., and Huang, K.-C. (2005) Inkjet printing of nanosized silver colloids. *Nanotechnology*, **16** (10), 2436–2441.
 30. Lovinger, A.J. (1979) Development of electrical conduction in silver-filled epoxy adhesives. *J. Adhesion*, **10** (1), 1–15.
 31. Bönemann, H. and Richards, R.M. (2001) Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **10**, 2455–2480.
 32. Allen, M.L., Aronniemi, M., Mattila, T., Alastalo, A., Ojanperä, K., Suhonen, M., and Seppä, H. (2008) Electrical sintering of nanoparticle structures. *Nanotechnology*, **19** (17), 175201.
 33. Reinhold, I., Hendriks, C.E., Eckardt, R., Kranenburg, J.M., Perelaer, J., Baumann, R.R., and Schubert, U.S. (2009) Argon plasma sintering of inkjet printed silver tracks on polymer substrates. *J. Mater. Chem.*, **19** (21), 3384–3388.
 34. Perelaer, J., De Gans, B.-J., and Schubert, U.S. (2006) Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks. *Adv. Mater.*, **18** (16), 2101–2104.
 35. Agrawal, D. (2006) Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses. *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, **65** (6), 129–144.
 36. Perelaer, J., Klokkenburg, M., Hendriks, C.E., and Schubert, U.S. (2009) Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates. *Adv. Mater.*, **21** (47), 4830–4834.
 37. Farnsworth, S., Rawson, I., Martin, K., Schroder, K.A., and Pope, D. (2009) Evaluation of tool for processing metallic conductive inks. Proceedings of the 42nd International Symposium on Microelectronics, San José, CA, pp. 1012–1015.
 38. Jahn, S.F., Blaudeck, T., Baumann, R.R., Jakob, A., Ecorchard, P., Ruffer, T., Lang, H., and Schmidt, P. (2010) Inkjet printing of conductive silver patterns by using the first aqueous particle-free mod ink without additional stabilizing ligands. *Chem. Mater.*, **22** (10), 3067–3071.
 39. Xie, G.Q., Ohashi, O., Yamaguchi, N., and Wang, A.R. (2003) Effect of surface oxide films on the properties of pulse electric-current sintered metal powders. *Metall. Mater. Trans. A*, **34A** (11), 2655–2661.
 40. Groza, J.R., Risbud, S.H., and Yamazaki, K. (1992) Plasma activated sintering of additive-free AlN powders to near-theoretical density in 5 minutes. *J. Mater. Res.*, **7** (10), 2643–2645.
 41. Ko, S.H., Pan, H., Grigoropoulos, C.P., Luscombe, C.K., Fréchet, J.M.J., and Poulikakos, D. (2007) All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. *Nanotechnology*, **18** (34), 345202.
 42. Magdassi, S., Grouchko, M., Berezin, O., and Kamysny, A. (2010) Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature. *ACS Nano*, **4** (4), 1943–1948.
 43. Valetton, J.J.P., Hermans, K., Bastiaansen, C.W.M., Broer, D.J., Perelaer, J., Schubert, U.S., Crawford, G.P., and Smith, P.J. (2010) Room temperature preparation of conductive silver features using spin-coating and inkjet printing. *J. Mater. Chem.*, **20** (3), 543–546.
 44. Kröber, P., Delaney, J.T., Perelaer, J., and Schubert, U.S. (2009) Reactive inkjet printing of polyurethanes. *J. Mater. Chem.*, **19** (29), 5234–5238.

45. Delaney, J.T., Liberski, A.R., Perelaer, J., and Schubert, U.S. (2010) Reactive inkjet printing of calcium alginate hydrogel porogens-a new strategy to open-pore structured matrices with controlled geometry. *Soft Matter*, **6** (5), 866–869.
46. Li, D.P., Sutton, D., Burgess, A., Graham, D., and Calvert, P.D. (2009) Conductive copper and nickel lines via reactive inkjet printing. *J. Mater. Chem.*, **19** (22), 3719–3724.

第9章 视觉监控

Kye – Si Kwon

9.1 简介

本章将讨论基于视觉的喷墨测量技术。作为生产工具，喷墨技术已经用于印制电子产品，如大面积显示设备、射频识别（RFID）和印制电路板（PCB）。随着喷墨应用的扩大，需要喷墨头精确地分配各种类型的喷射材料。人们必须正确测量从喷墨头喷出的液滴的运动来评估和控制喷射行为。由于物理思维的引入，可以从视觉可见的图像上观察喷射行为，因此，基于视觉的测量技术被广泛应用于基于喷墨的制造系统。液滴喷射速度和液滴体积是从液滴图像上获得的最常见的测量喷射的性能参数。一部每秒可以记录高达 160 000 张图像的高速摄像机可以用于喷墨测量系统。使用高速照相机可以测量到在喷射行为中每一滴之间的差异。然而，在喷墨测量中使用高速摄像机有两个缺点：第一，价格昂贵；第二，用于测量喷射行为的实时图像处理很困难。因此，标准的电荷耦合器件（CCD）相机被广泛地用于喷射行为的测量。通过使用发光二极管（LED）灯同步到发射信号，液滴的图像就好像冻结在采集到的 CCD 照相机图像上一样。因此，用来测量液滴的位置和大小的图像处理过程变得很简单。在本章中，将详细讨论使用标准 CCD 照相机的喷墨测量技术。

9.2 测量设置

图 9.1 展示了用于测量从压电喷墨头喷出的墨水的喷射性能的视觉检测系统的原理图。应当指出的是，可以很容易地修改如图 9.1 所示的视觉监控系统来测量从 DOD（按需）喷墨头喷出的液滴的喷射行为，对于压电喷墨打印头则并非如此。

必须用适当的波形来驱动压电喷墨。图 9.2 所示为一个典型的波形。该压电喷墨头的驱动波形可以在很大程度上改变喷射行为。波形参数的设计方法已在文献[8, 9]中讨论过。存储在波形发生器存储器中的波形数据得到触发信号时就可以生成所需的波形。高电压功率放大器用于放大波形发生器生成的波形并且驱动压电触动物器喷墨。

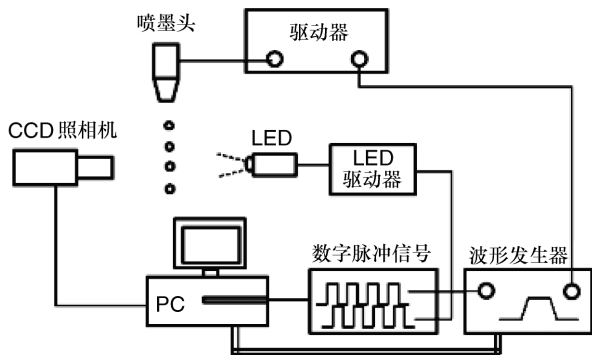


图 9.1 视觉监控系统原理图

从喷墨头喷出的液滴直径可以从 $20\mu\text{m}$ 变化到 $100\mu\text{m}$ ，这取决于喷射条件和喷嘴直径。因此，必须使用一个放大系数为 $4 \sim 8$ 倍的变焦镜头来放大液滴的图像。为了获得一个静态的液滴图像，该 LED 光需要与喷射信号同步^[2]。两个数字脉冲通常用于同一时刻，如图 9.3 所示^[2]。

第一个数字脉冲序列，如图 9.3a 所示，是用来作为一个触发信号产生喷射波形。第二个脉冲，如图 9.3b 所示，是用来控制 LED 灯。第二个脉冲是由第一个脉冲触发产生的。在这里，通过调整第二个脉冲相对于第一个脉冲的时间延迟，在延迟时间内就可以得到静态的液滴图像。在这里，如图 9.3b 所示，第二个脉冲的占空比（准时）可以通过调节 LED 的光强来改变图像的亮度。例如，图 9.4 举例说明了使用 LED 灯控制数字脉冲的占空比。相比于图 9.4b 显示的数字脉冲，图 9.4a 显示的 LED 的数字脉冲有一个较长的时间比。如果 LED 灯的发光时间增加，图像的亮度增加。然而，可以注意到，如果闪光不是足够短，液滴运动将导致液滴图像模糊。图像将是亮的，如果使用图 9.4a 显示的数字脉冲而不是使用图 9.4b 显示的数字脉冲，图像将会更亮但会有运动模糊。因此，在 LED 脉冲占空比的图像亮度和运动模糊之间有一个权衡关系。

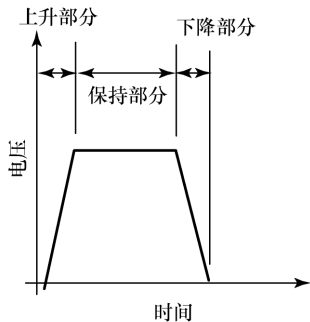


图 9.2 典型的喷墨头的驱动波形^[8,9]

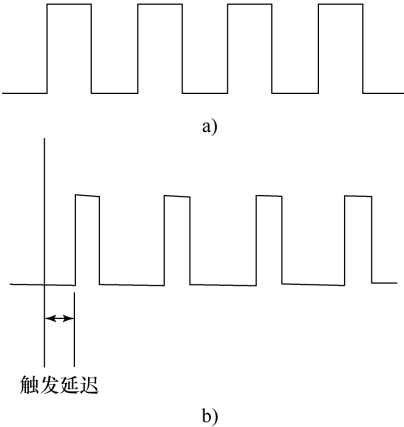


图 9.3 两个数字脉冲串对液滴图像的测量
a) 触发驱动波形信号 b) LED 灯控制的数字脉冲串

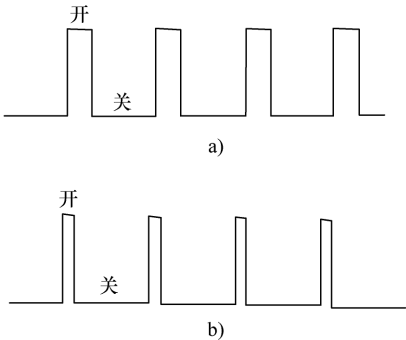


图 9.4 LED 灯光控制的数字脉冲
a) 高占空比 b) 低占空比

9.3 图像处理

使用 LED 灯延迟调整，通过 CCD 照相机可以获得在触发延迟时间的图像，如图 9.5a 所示。对所获取的图像进行处理，提取液滴信息。

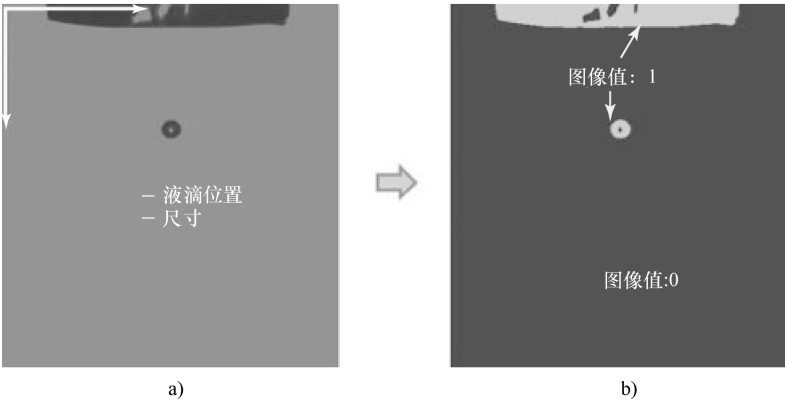


图 9.5 一个液滴灰度图像的二值化
a) 灰度图像 b) 二值图像

通常情况下，从 CCD 照相机获得的图像有 8 位图像像素，根据图像的亮度，可以显示为值的范围为 0 ~ 255 的灰度图像。大多数的图像处理技术，着重从液滴图像提取液滴的位置和尺寸信息。在一般情况下，最常见的图像处理方法是基

于二元液滴图像。请注意，液滴图像可能会比背景图像暗。因此，提取基于转换的二进制图像的液滴信息，最好选择液滴值为 1，背景值为 0。因此，建议在二进制转换图像中，图像值高于二进制转换阈值的映射到 0，图像值低于阈值的映射到 1，如图 9.5b 所示。需要注意的是，除了墨滴图像，其他结构，如头部的喷墨头或夹具部分，可以选择值为 1，如图 9.5b 显示。另外，当液滴图像的中心部分比液滴图像外缘部分亮时，液滴转换后的二进制图像在中心可能有一个孔，如图 9.5b 所示。如果液滴的大小是通过计算图像值为 1 的像素的数量，那么二进制图像上的孔可能导致液滴尺寸的错误。为了解决这些问题，可以采取两个步骤从液滴图像中提取相应的信息。首先，只用图像上所感兴趣的区域 (ROI)，这样就可以通过排除图像上其他没有液滴结构的部分而只分析 ROI 区域，如图 9.6 所示^[2]。其次，对二进制图像可以通过填补液滴图像上的孔得到完善来准确地测量液滴的信息，如图 9.7 所示。

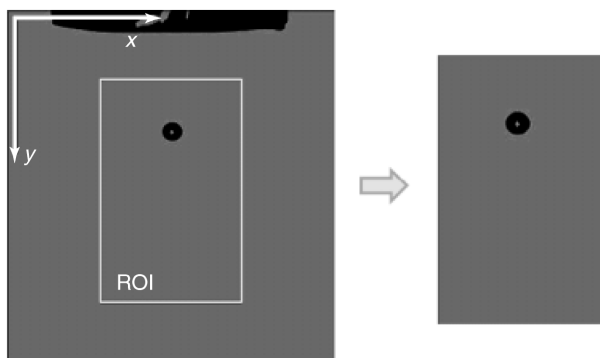


图 9.6 ROI

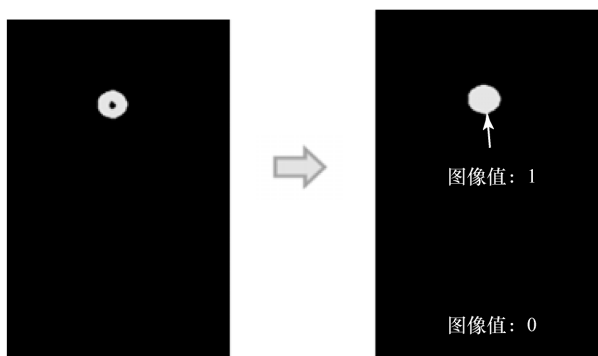


图 9.7 二值图像的形态学处理

从二值图像的分析中可以得到液滴的数量，包括主液滴和卫星区。一个液滴

的位置是根据 CCD 照相机图像的像素位置确定的。假设喷射方向向下，在 y 方向上像素位置 P_y 可用于表示液滴的位置。请注意，该像素点的位置不代表真正的距离。因此，代表液滴位置的像素距需要乘以一个转换因子 F （米每像素单元）获得实际的距离。

测量液滴喷射速度时，液滴图像的位置必须从在 LED 相对于喷射信号触发延迟时间 t_1 和 t_2 获得的两个液滴图像中获得。然后，喷射速度 v 可以通过下式计算：

$$v = \frac{P_{y_2} - P_{y_1}}{t_2 - t_1} F \quad (9.1)$$

式中， P_{y_2} 和 P_{y_1} 分别为在 t_1 和 t_2 时刻，在 y 方向上根据像素来确定液滴中心位置，如图 9.8 所示。

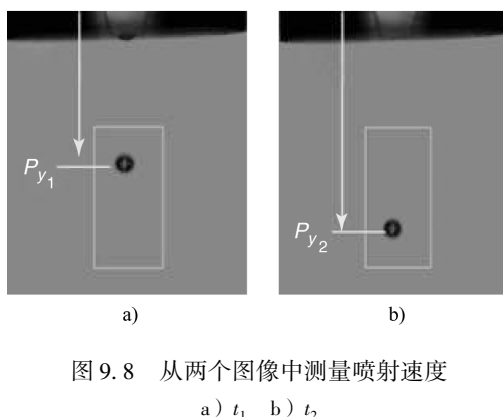


图 9.8 从两个图像中测量喷射速度

除喷射速度外，液滴的体积也经常通过视觉来进行测量。测量液滴的体积时，必须设想液滴的三维（3D）形状，而喷射速度的测量只需要知道液滴的位置。在三维液滴形状假设的基础上（例如球形），液滴的体积可以从二维（2D）液滴的图像计算得到。可以注意到，如果液滴有长尾巴，那么液滴的体积将不容易测得。最近，Hutchings 等人^[4]已经开发出图像处理技术可以获得带有尾巴的液滴的体积。带有尾巴的液滴图像的横向切片宽度用于液滴体积的测量，如图 9.9 所示。请注意，这个圆筒状切片的直径大小沿喷射方向变化，这个直径可以从图像上切片位置的水平长度得到，如图 9.9 所示。液滴体积可以通过各个圆柱形切片体积的求和计算得到。使用这种方法也可以计算非球形液滴的体积。

应该正确测量液滴的体积，因为当喷墨技术用在印制电子应用中时，功能材料的用量与设备的性能相关联。然而，由于 CCD 照相机具有有限的像素分辨率，很难准确测量液滴体积。因此，测得的液滴尺寸和位置可能存在错误。为了理解

像素分辨率的影响，对图 9.6 所示的液滴图像进行放大如图 9.10 所示。图 9.10 显示了由于光学分辨率而导致在确定液滴尺寸时的不确定性。

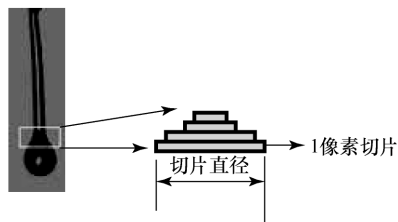


图 9.9 拥有长韧带的液滴体积测量^[4]

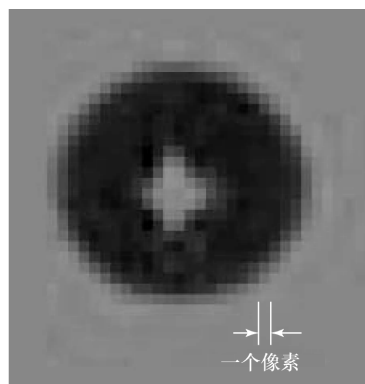


图 9.10 放大的液滴灰度图像

除了像素分辨率，灰度图像转换过程对测得的液滴的大小也会有显著的影响。如图 9.10 所示，在液滴图像和背景的边界附近图像值平滑过渡。图像值的平滑过渡取决于诸如照明亮度和透镜聚焦的各种因素。因此，得到的液滴尺寸将随着二值转换阈值的不同而不同。图 9.11 显示的二进制图像是从图 9.10 中的灰度图像转换而来的，在图 9.10 中，对两个不同的阈值进行了比较。当阈值 25 进行二值转换时，液滴的直径可以确定为 20 像素。另一方面，阈值 75 可以确定直径为 24 像素。因此，从图像中精确测量喷墨液滴体积（或面积）是困难的。如图 9.11 所示，二进制的转换带来的错误要比 CCD 照相机的每一像素的分辨率大得多。

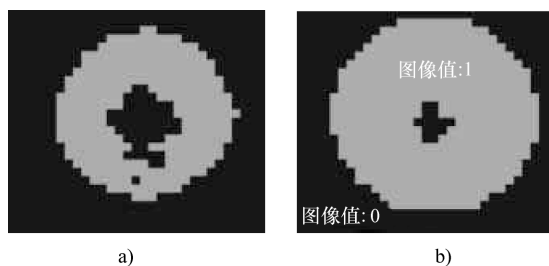


图 9.11 阈值效应对液滴尺寸的影响

a) 阈值为 25 b) 阈值为 75

为了减少测量误差，可以使用更高放大倍数的光学透镜。如果与液滴相比每一像素的大小非常小，那么与像素相关的误差可以被最小化。然而，高放大倍数可能不利于测量液滴的形成，因为它可能会聚焦在一个非常小的面积而缩小图像

视图。一个高分辨率的照相机可以减少像素误差。然而，使用高分辨率的照相机会有成本问题。

9.4 喷墨速度测量

液滴喷射速度和液滴体积是最常从图像中测量的参数。如前所述，测得的液滴的大小会随着二值转换过程而改变。假设测量条件，如照明、聚焦透镜和阈值都不变的情况下，这些二值转换的错误可能在整个液滴形成过程中是相同的。此外，液滴在两个特定时间所走的距离是利用两个液滴的位置差来计算的，因此，这些错误可以避免。因此，可以认为测得的液滴的喷射速度比测得的液滴的体积更接近真实情况。

利用驻留时间和喷射速度的关系，喷射速度常常用于确定最佳的喷射波形^[9]。当使用如图 9.2 所示的这种典型波形时，驻留时间和喷射速度的关系如图 9.12 所示。为了得到驻留时间和喷射速度的关系，波形参数如上升时间、下降时间和驱动电压在试验中被设置为固定值。然后，通过不同的驻留时间测定相应的喷射速度。建议利用驻留时间得到最大喷射速度的波形用于驱动喷墨头^[9]。然而需要指出的是，所测量的喷射速度可能会受到液滴喷射行为的影响。随着喷射速度的增加，液滴的喷墨不再保持球形，液滴可能会有韧带和卫星区。液滴形成过程中，卫星区可以被合并到主液滴中，或长韧带可以改变它的形状成为一个球形液滴。液滴的喷射速度可能会受到上述液滴形成过程的影响。因此，当存在韧带和卫星区时，很难通过喷射速度和驻留时间之间的关系来绘制一个准确的波形图。

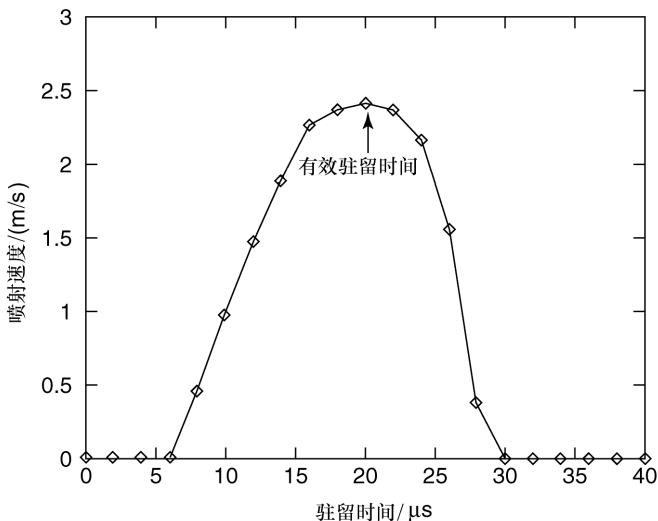


图 9.12 喷射速度与驻留时间的关系

大多数以往测量喷射速度的技术使用如图 9.8 所示的两种时序^[2,3]。可以注意到,使用式(9.1)这种方便的测速方法有两个主要的缺点。首先,它不能正确测量液滴形成过程中喷射速度的变化,并且根据所选择的时间序的不同测量的喷射速度可能存在差异。因此,通过传统的测量技术很难确定一个有代表性的喷射速度。第二,很难确定在液滴形成过程中主液滴与卫星区之间相对的喷射速度。传统的方法只关注主液滴的喷射速度而忽视卫星区的喷射速度。然而,测量主液滴相对于卫星区的喷射速度是很重要的。这是因为相对喷射速度可以提供有用的信息,比如该卫星区是否将与主液滴合并。不与主液滴合并的卫星区在印制过程中可能产生位置误差。

为了更好地理解喷射速度的测量问题,随着时间的变化而得到的喷射图像如图 9.13 所示。需要注意的是,在不同的时间测量的液滴中有一些不是球形的。对于非球形液滴,使用喷射方向最低点的液滴位置来代替喷射速度测量的中心位置。从两个不同时间得到的图像计算出的喷射速度见表 9.1,随着时间的推移测得的喷射速度也在变化。所选时序的不同喷射速度的变化通常是大于由于像素分辨率所导致的测量误差的。喷射速度的测量误差与像素的分辨率和时间间隔有关,与二值图像转换的阈值关系很小。粗略估计测量误差,图 9.13 所示的液滴图像可以被用来评估这些错误。图中像素分辨率和时间间隔分别为 $1.4\mu\text{m}$ 和 $40\mu\text{s}$ 。然后,由于像素分辨率而导致的喷射速度的不确定性经计算约为 0.035m/s 。表 9.1 中给出的液滴形成过程中的速度变化 ($1.6 \sim 2.5\text{m/s}$) 远远大于由于像素的分辨率导致的误差。

表 9.1 使用传统的方法得到的喷射速度

	时间 1/ μs	时间 2/ μs	喷射速度/(m/s)
情况 1	60	100	2.5
情况 2	140	180	1.6
情况 3	180	220	2
情况 4	220	260	2.3

见表 9.1,由于喷射速度随着液滴的形成过程而变化,很难确定一个有代表性的喷射速度。因此,传统的喷射速度的测量方法在确定速度时显然存在局限性。为了克服这种局限性,最近提出了瞬时喷射速度曲线来充分地理解液滴形成过程中的喷射行为^[10]。瞬时喷射速度测量与常规方法的不同之处在于,喷射速度是在很短的时间内测量的。同时,测量了在顺序的时间里喷射速度的变化用来理解在液滴形成过程中喷射速度的变化。同样,许多连续的图像已被用于试图解释液滴的形成。Dong 和 Carr^[5]用所谓的 DOD 液滴形成曲线(将稍后在本节中详细讨论)解释喷墨液滴的形成过程,如卫星区和韧带行为。

测量 DOD 液滴形成曲线和瞬时喷射速度曲线使用的是基于二值图像的图像

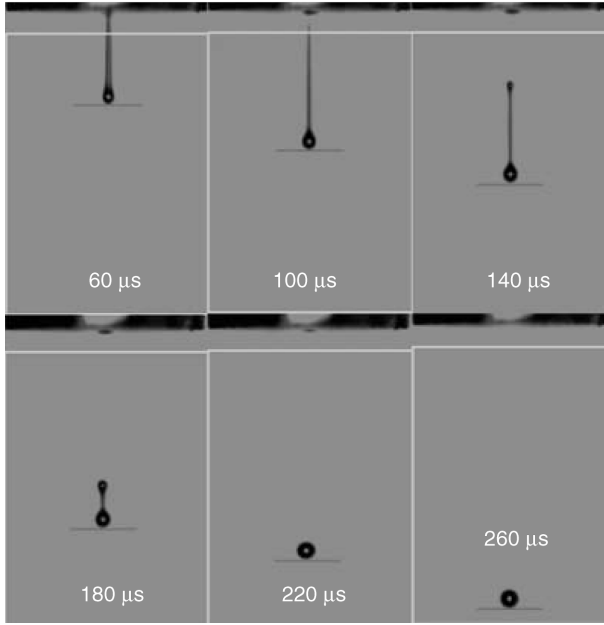


图 9.13 不同时间的喷射图像

处理技术^[10,11]。从灰度图像转换成的二值图像上,可以得到在 y 方向上第 k 个液滴的最高位置和最低位置,表示为 $P_k^{\max}(t_d)$ 和 $P_k^{\min}(t_d)$,如图 9.14 所示。上角“max”和“min”分别表示在喷射方向上的最高和最低的位置。DOD 液滴形成曲线的更新是通过分别计算每个粒子位置的最小值 $P_k^{\min}(t_d)$ 和最大值 $P_k^{\max}(t_d)$,在得到下一个时序图前将其添加到图上的,如图 9.15a 所示。

每一滴液滴的瞬时喷射速度,也就是第 k 滴液滴的最大速度 $V_k^{\max}$ 与最小速度 $V_k^{\min}$ 可以通过下面的关系得到:

$$V_k^{\max}(t_d) = \frac{P_k^{\max}(t_d) - P_k^{\max}(t_d - \Delta t_d)}{\Delta t_d}$$

$$V_k^{\min}(t_d) = \frac{P_k^{\min}(t_d) - P_k^{\min}(t_d - \Delta t_d)}{\Delta t_d} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (9.2)$$

式中, Δt_d 是两个连续的图像之间触发延迟时间的增量; $P_k^{\max}(t_d) - P_k^{\max}(t_d - \Delta t_d)$ 和 $P_k^{\min}(t_d) - P_k^{\min}(t_d - \Delta t_d)$ 分别是在 Δt_d 时间内最高点和最低点位置的液滴离开喷嘴后移动的距离。

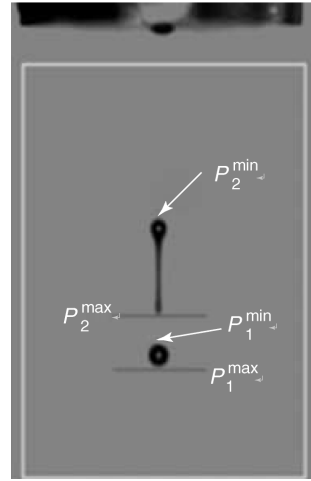


图 9.14 滴液图像上滴液的位置

在大多数印制应用中,液滴最高点位置 $P_k^{\max}(t_d)$ 是非常重要的,因为它是最先被放置在印制基板上的。因此,对在最高位置喷射速度的测量比最低点喷射速度的测量更为重要。从图 9.15 测得的曲线中可以对液滴的形成进行如下分析:

阶段 1 (30 ~ 110 μ s): 在阶段 1, 液滴的一部分从喷嘴挤压出来。在阶段 1 的喷射过程中, 瞬时喷射速度从 4.0m/s 很明显地降到 1.9m/s, 这种效应可能是由于流体的黏弹性: 仍然附着在喷嘴的流体可以在液体从喷嘴流走前将已经被挤压出去的液体从喷嘴拉回来。在这里, 液体从喷嘴流走所需的时间和液体从喷嘴流走的速度可以用来评估正在喷射的墨水的黏弹性效应。

阶段 2 (110 ~ 130 μ s): 在阶段 2, 在 110 μ s 液体从喷嘴流走后, 该液滴处在自由飞行的喷射状态但仍有一个小尾巴。前端的瞬时喷射速度 $V_1^{\max}(t_d)$ 为 1.6 ~ 1.8m/s, 如图 9.15b 所示。与在阶段 1 中液滴喷射速度的变化相比, 在自由飞行状态液滴喷射速度的变化很小。

阶段 3 (130 ~ 180 μ s): 在阶段 3 中, 单个液滴分离成球形的主液滴和拖着在 130 μ s 时尾巴长度为 120 μ m 的冗长的卫星区, 从图 9.15b 的瞬时喷射速度中可以发现, 在液滴分离过程中卫星区的喷射速度略小于零 (-0.8m/s)。需要注意的是, 负的喷射速度是由液滴前端的速度测量导致的。如果速度是沿液滴的喷射方向在液滴的质心处测量的, 速度就可能是大于零的。同样需要注意的是, 在液滴分离时卫星区喷射速度的变化也与喷射条件, 如喷射的材料特性和驱动波形等相关。卫星韧带长度可以从 $P_2^{\max}(t_d)$ 和 $P_2^{\min}(t_d)$ 之间的距离差确定。请注意, 卫星区韧带的长度在末端比前端减小得更快。

阶段 4 (从 180 μ s 起): 在第 4 阶段, 卫星区液滴在 180 μ s 时成球形。当卫星区液滴变成球形时, 它的喷射速度显著增加 (-0.8 ~ 2m/s)。然后, 两种球形液滴的喷射速度趋于稳定直到两液滴合并成一个单一的液滴。因此, 当按常规方法使用两个不同的时间测量喷射速度时, 需要测量液滴变成球形时的速度。否则, 由于测量的喷射速度会因为所选的时间不同而不同, 测得的速度可能并不能代表喷射性能, 见表 9.1。同时, 卫星区与主液滴的相对喷射速度也可以正确测量。如果卫星区的喷射速度比主液滴慢, 两种液滴将不能合并, 并且由于存在卫星区在印制基板上会有位置误差。因此, 建议在卫星区的喷射速度比主液滴的速度大的喷射条件下进行试验。测量的瞬时喷射速度曲线可以有效地用于测量主液滴与卫星区的相对喷射速度。图 9.15b 所示为一个瞬时喷射速度曲线。曲线表明, 卫星区液滴比主液滴速度稍快, 从而表明两个液滴最终会合并为一个主液滴, 如图 9.15b 所示。

喷射速度会受到液滴形成过程的影响。因此, 瞬时喷射速度曲线具有优势, 表现在液滴形成过程中喷射速度的变化可以得到充分体现。同时, 从测量的瞬时喷射速度中可以得到卫星区相对于主液滴的喷射速度。瞬时喷射速度曲线可以用来评价和控制喷射性能^[11]。尽管文章中介绍的原位测量技术可以减少测量时间^[10], 然而与传统的喷射速度的测量相比测量所需的时间很长。因此, 该方法可能在多嘴喷头的许多喷嘴的喷射状态监测上是不实用的。

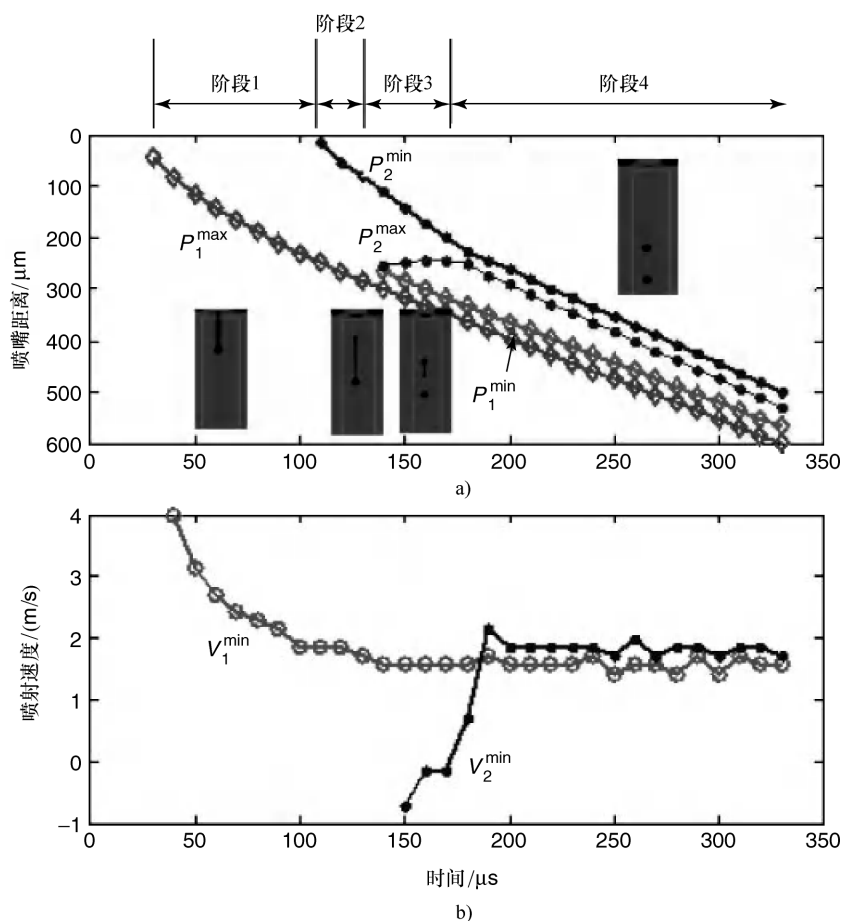


图 9.15 液滴形成过程的测量

a) DOD 液滴形成曲线 b) 瞬时喷射速度曲线

9.5 喷头标准化和状态监测

对于基于喷墨的制造业来说,控制和监测打印头的喷射状态是很重要的,因为喷射条件影响生产率和可靠性。在大多数应用中,多嘴喷头通常用于高吞吐量。在这种情况下,有两个不同的问题:规范多嘴喷头为了使众多喷嘴获得均匀的喷射性能,检测多嘴喷头以确定在喷头中是否有任何错喷的喷嘴。第一个问题与喷墨图案的质量有关,第二个问题与喷头的可靠性有关。

打印头中每个喷嘴的喷射性能可能与其他喷嘴不同。然而,打印头喷嘴喷射的均匀性非常重要,因为如果不纠正会影响设备的性能。例如,对于一个显示设备,一个打印头各个喷嘴之间液滴的体积和从每个喷嘴喷出的液滴的喷射速度应该

是一致的^[12,13]。为此,液滴的体积和喷射速度是通过基于视觉的测量得到的^[11,12]。然后为得到归一化的性能调整驱动电压,如图9.16所示。在这篇研究中,为了调节电压使用每喷嘴驱动(DPN)驱动程序,每个喷嘴的驱动电压不同。例如,考虑到测得的1号喷嘴的喷射量(或喷嘴喷射速度)比目标值更大(或更高),如图9.16a所示。这样就将1号喷嘴的驱动电压降到标准电压以下以减少液滴体积(或喷射速度)。电压降低的水平取决于测得的喷射性能偏离目标喷射性能的程度。一旦某一个喷嘴的喷射性能与目标喷射性能相符,相同的过程将用于下一个喷嘴,如图9.16b所示。图中,2号喷嘴的喷射速度(或体积)比目标值低。因此,应该增加2号喷嘴驱动电压的幅值来使其喷射速度(或体积)增加到目标值。这需要很长的时间,因为为了测量所有喷嘴的喷射性能,并调整各喷嘴驱动电压以获得均匀的喷射性能扫描过程是重复的。然而,由于光学分辨率的限制,特别是测量归一化的液滴体积时,基于视觉的监控系统在规范喷射性能方面并不成功。测量的喷射速度可用于归一化,但这种方法可能有局限性,因为喷射速度可能与液滴的体积不成正比。人们已经尝试了许多替代的方法来取代基于视觉的归一化技术^[14]。

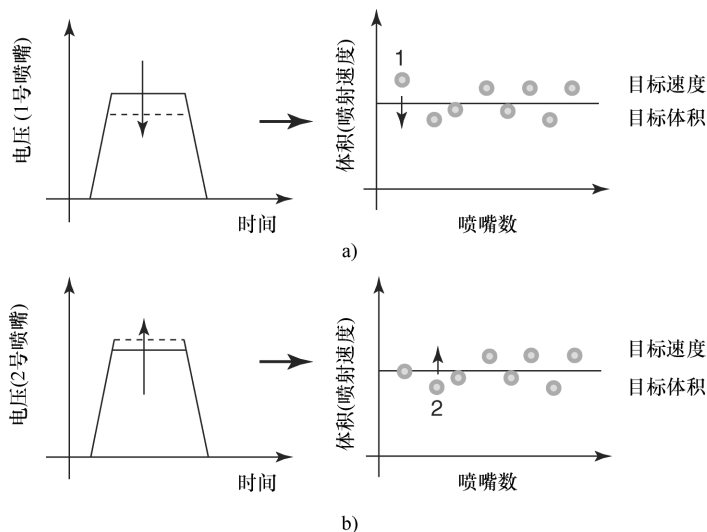


图9.16 一个多嘴喷头的归一化

a) 调整1号喷嘴的驱动电压 b) 调整2号喷嘴的驱动电压

用于规范多嘴喷头的扫描机制可用于状态监测。如果出现不喷或喷射故障,需要立即检测修复。为了监控多嘴喷头,用于检测故障喷嘴的快速测量装置(硬件)和算法(软件)是必要的。

改进扫描机构的硬件减少了基于视觉的监测所需的时间。例如,在带有XY阶段的快速扫描机构中,能够采集240帧的高速图像采集卡已经应用到了实践中^[13]。然而,传统方法的改进可能无法满足行业的需求,因此需要开发新的机制。最近,有文章报道了一种转镜式扫描系统,报道称在这个系统中线性阶段不

是必需的^[15]，如图 9.17 所示。报道称通过使用旋转反射镜系统，扫描的时间与线性的 XY 阶段相比显著降低。

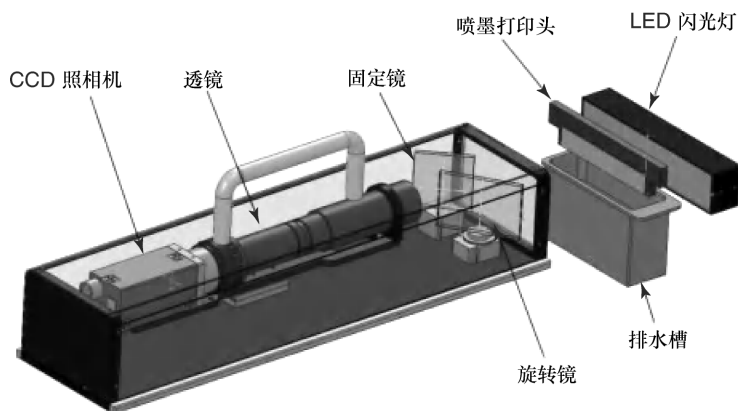


图 9.17 转镜式扫描系统（插图由 Dong - Youn Shin 博士提供）

由于基于视觉扫描法的速度限制，人们正在发展使用压电自感知性能的方法来取代传统的基于视觉的方法^[16,17]。利用压电自感知监测可以更快，因为它只使用电子信号，并且不需要机械对准照相机与所要监控的喷嘴。然而，视觉测量法对于以喷墨为基础的生产系统而言是重要的，因为它很简单，而且可以从图像中获得一些物理信息。

9.6 半月板运动测量及其应用

由于 Bogy 和 Talke^[8]的研究，人们才开始知道喷射现象与打印头内墨水的压力波有关。在 Bogy 的工作中讨论了弯月液面突出的行为与压力波的关系。然而，对弯月液面运动行为的深入研究将会很困难，因为 Bogy 的弯月液面测量依赖于一个数量非常大的 CCD 照相机图像的后处理。最近，一个简单的视觉处理算法被用来获取由于喷墨头的压力波产生的弯月液面运动^[9]。为了获得弯月液面运动必须获得一系列构成连续镜头的图像。同时，为了使喷嘴没有喷射，要使用低输入电压。为了从序列图像中识别弯月液面的位置，需要使用能够确定沿 ROI 线像素强度值发生突然变化的边缘检测技术。如图 9.18 所示，ROI 线 AB 沿喷射方向从喷嘴的中心发出。图 9.19 显示了沿 ROI 线 AB 的图像像素值。因为在弯月液面和背景图像的边界处图像值有一个突然的变化，所以通过使用阈值可以确定弯月液面的位置。相同的图像处理过程将在整个图像序列中重复，这样就可以获得与时间有关的弯月液面行为，如图 9.20 所示。

边缘检测不同于二值图像的方法，边缘检测不需要将原始灰度图像转换为二值图像。此外，图像处理技术计算简单并且高效，因为它处理的是一维（1D）阵列（直线）而不是一个二维（2D）图像（面积）。

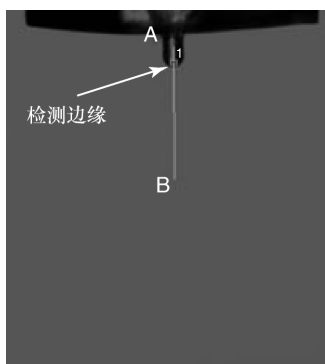


图 9.18 由边缘检测技术得到的弯月液面位置

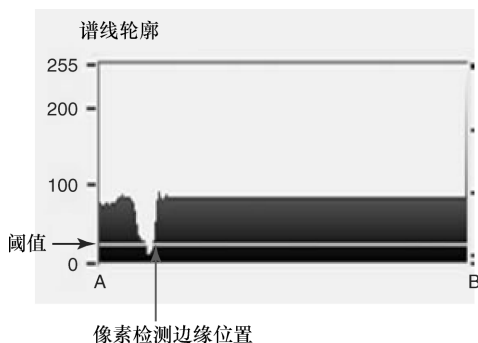


图 9.19 沿 ROI 线图像的像素值

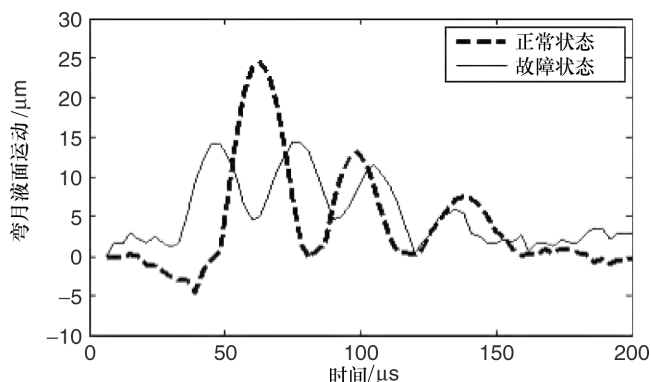


图 9.20 使用弯月液面运动进行状态监测

弯月液面运动有两种不同的应用：寻找故障喷嘴的状态监测^[17]和设计高效的喷射驱动电压^[9]。如果喷射条件变化，压力波就会受到影响，弯月液面运动也会相应的改变。通过测量弯月液面运动，就可以找到故障的原因。正常状态下可能发生的变化因素包括频率、振幅和弯月液面的运动阻尼比率，如图 9.20 所示^[17]。然而，为了获得弯月液面运动需要许多序列图像。因此，由于时间的限制，这种方法可能不是为了找到故障喷嘴而扫描多个喷嘴的适当方式。

弯月液面行为与墨水材料以及波形电压有关。因此，测得的弯月液面运动可用于墨水分析以及波形设计。图 9.2 展示了一个典型的喷射波形图。当上升（或下降）的波形部分应用于压电喷墨头后，产生负（或正）的压力波，然后传到喷墨头^[9]。然而，波形的停留区域与压力波的产生并没有关系，而是与波形的上升和下降段产生的压力波的施加或取消有关。如果通过调节停留时间的方法施加正压波，液滴喷射会变得更加容易。因此，波形的设计问题就集中在确定停留时间的最优值^[9]上。对于喷墨头内施加在墨水上的正压力波而言，文献中有推荐使用的 L/C （ L 是分配器管的长度， C 是墨水中声音的传播速度）驻留时间的最佳值^[9]。在实践中，找到一个最佳时间需要大量的试验数据。同时，如果没有喷射，可能存在

错误的试验性质的方法是找到喷射波形的唯一选择。因为波形的最佳停留时间不需要实际喷射就可以确定, 所以使用弯月液面的运动设计波形有许多优点。

需要注意的是, 弯月液面的运动时间与声音在墨水中的传播速度有关。为了得到满意的目标液滴喷射速度, 根据弯月液面的运动确定完最佳停留时间以后, 最后一步需要确定波形的幅度。弯月液面的运动幅度与墨水的喷射速度相关。如果弯月液面的运动幅度小, 就需要对喷射施加较高的波形电压。

参 考 文 献

1. Wijshoff, H. (2010) The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Phys. Rep.*, **491**, 77–177.
2. Kwon, K.S. (2009) Speed measurement of ink droplet by using edge detection techniques. *Measurement*, **42** (1), 44–50.
3. Kipman, Y. (2009) Three methods of measuring velocity of drops in flight using jetXpert. Proceedings of NIP25 and Digital Fabrication, Kentucky, September 20–24, pp. 71–74.
4. Hutchings, I.M., Martin, G.D., and Hoath, S.D. (2007) High speed imaging and analysis of Jet and drop formation. *J. Imaging Sci. Technol.*, **51**, 438–444.
5. Dong, H. and Carr, W.W. (2006) An experimental study of drop-on-demand drop formation. *Phys. Fluids*, **187**, 072102.
6. Dong, H., Carr, W.W., and Morris, J.F. (2006) Visualization of drop-on-demand inkjet: drop formation and deposition. *Rev. Sci. Instrum.*, **77**, 085101.
7. Jang, D., Kim, D., and Moon, J. (2009) Influence of fluid physical properties on ink-jet printability. *Langmuir*, **25**, 2629–2635.
8. Bogy, D.B. and Talke, F.E. (1984) Experimental and theoretical study of wave propagation phenomena in drop-on-demand ink jet devices. *IBM J. Res. Dev.*, **28** (3), 314–321.
9. Kwon, K.S. (2009) Waveform design methods for piezo inkjet dispensers based on measured meniscus motion. *J. Microelectromech. Syst.*, **18**, 1118–1125.
10. Kwon, K.S., Go, J.K., Kim, J.W., and Oh, D. (2010) In-situ measurement of instantaneous jetting speed curve. Proceedings of NIP26 and Digital Fabrication, Texas, USA, September 20–23, 2010.
11. Kwon, K.S. (2010) Experimental analysis of waveform effects on satellite and ligament behavior via in situ measurement of the drop-on-demand drop formation curve and the instantaneous jetting speed curve. *J. Micromech. Microeng.*, **20**, 115005.
12. Creagh, L.T. (2003) Advances in deposition of OLEP materials via piezoelectric ink jet. Proceedings of 36th Annual International Symposium on Microelectronics (IMAPS), Boston, MA, November 16–20, 2003.
13. Allbertalli, D. (2005) Gen 7 FPD inkjet equipment development status. Proceedings of SID (Society for Information Display), Boston, MA, May 22–27, 2005.
14. Kim W., Kim, S.J., Kim, S.W., Kwon, K.S., and Kim, S.I. (2006) Normalization method of ink drops to ensure uniformity of amount of ink ejected from nozzles of inkjet head. US Patent, Application No. 11/585,254, filed Sept. 24, 2006.
15. Shin, D.-Y. (2010) High speed inkjet monitoring module for jetting failure inspection. *J. KSME*, doi: 10.3795/KSME-AB.2010.34.0.000.
16. Jong, J.D., Bruin, G.D., Reinten, H., Berg, M.V.D., Wishoff, H., Versluis, M., and Lohse, D. (2006) Air entrapment in piezo-driven inkjet printheads. *J. Acoust. Soc. Am.*, **120** (3), 1257–1265.
17. Kwon, K.S. (2009) Methods for detecting air bubble in piezo inkjet dispensers. *Sens. Actuators A*, **153** (1), 50–56.

第 10 章 声学监测

Herman Wijshoff

10.1 简介

本章讨论的是监控打印头的操作。压电喷墨驱动器也能够正常的打印头中充当传感器。它能在液滴形成过程中检测声学信号的变化。喷嘴板表面上喷嘴的再填充和润湿过程会受到灰尘颗粒空气中气泡的干扰。自感应也能够有效控制驱动波形。

10.2 自传感

上一节中描述的，测量时能够获得打印头上墨水流动的详细情况，但通道内部的现象难以测量。例如，通道内部颗粒流动的轨迹仅在使用特殊的透明的打印头，在玻璃板上或者被覆盖住时是可以测定的^[1]。最适合不透明压电头的方法也是把驱动器用作传感器。在本节中描述的是 Océ 技术和特温特大学 Detlef Lohse 教授团队已经发表的某种结果的总结，可以从中找到更完整的描述^[2]。

压电喷墨打印头点燃液滴的驱动力是由驱动器产生的，它通过逆压电效应使结构变形。Pierre 和 Jacques Curie 于 1880 年发现该压电效应（所施加的机械力产生电力）^[3]。他们的试验包括在专门准备的晶体表面进行准确的测量，电荷将受到机械力。在 1881 年，Lippmann 推导出数学上（响应于所施加的电场力）的逆压电效应。Curie 兄弟立刻证实了这一特性的存在。在随后的几年中，在 20 种天然晶体中定义了压电效应和所有可能的宏观压电系数。

10.3 测量原理

所以，压电材料可以用作驱动器和通过使用逆（驱动器）和直接（传感器）压电效应的传感器。前者包括一个电压 V 施加到压电单元的作用以及压电单元的位移 γ 。后者指的是，力 F 施加到压电材料表面上导致产生电荷 Q 。总之，这种行为可描述为

$$\begin{bmatrix} \gamma \\ Q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & 1/k \\ C & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V \\ F \end{bmatrix}$$

(10.1)

式中， C 为压电元件电容； d 为压电元件充电常数； k 为压电元件刚度。

将电子驱动电路中的压电元件切换出去，来测量电路中的压电元件，这是喷墨通道内的平均压力。现在，这将被称为声学信号总力的精确记录（见图 10.1）。施加第一个驱动波需要 $2 \sim 20\mu\text{s}$ 。在那之后，下一个动作周期开始压电元件的电流才可以被测量。此安装方法的主要问题是，压电元件的充电振幅比声音信号至少大两个数量级，压电振幅通常为 $100\mu\text{A}$ 。压电元件的大放电电流可以干扰测量，所以声学测量开始之前压电元件必须被完全充电。

然而，比起参考信号，驱动过程中的声学测量的可能性更大。所测量的信号 Q 有两个作用：第一，所施加的驱动电压 V 经压电电容 C 被作为直接路径；第二个贡献来源于，墨水通道内施加的力 F 的压电充电常数 k 被作为间接路径。第二个作用所产生的是所需信号，它必须从所测量的信号 Q 中提取，因此，直接信号将导致必须从间接信号中减去压电元件上的电压，如图 10.2 所示。

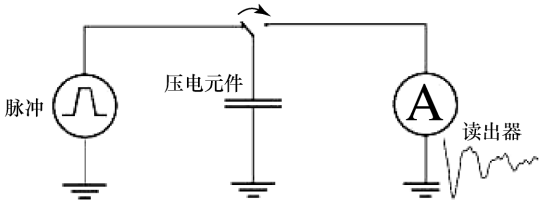


图 10.1 声学测量简图（切换电子驱动电路和测量电路之间的压电元件，能够驱动通道和测量通道内压力的变化）

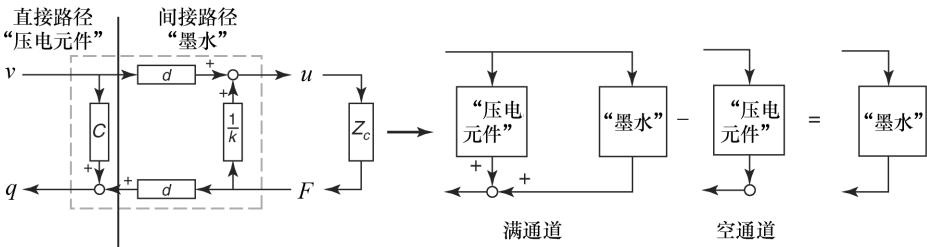


图 10.2 墨水通道内的测量模块的阻抗与同时获得驱动和传感信号的基本原理

一种选择是衡量桥接结构的参考电容或更好的与另一个通道作为对照^[5]。一个完整的墨水通道的测量信号由两部分组成：直接和间接路径。被测信号的一个空墨水通道只包含对直接路径有作用的。然后，通过减去测量信号能够获得间接路径或传感器信号。

后者需要的硬件补偿压电元件完全一样。然而，由于漂移或生产公差的小差异总是存在，所以由此产生的信号没有切换后测量的信号准确。

为了减少压电能力差异的影响，可以采取以下措施：

- 温度的差异。压电能力的差异是由于温度和压电元件的差异造成的。通过隔离压电式喷墨打印头，这些差异能最小化。
- 压电能力的差异。各种压电阻抗元件的匹配通常会得到令人满意的结果。
- 对传感器测量结构效果的影响。尽管墨水通道是空的，由于结构的变形，间接路径上可能出现一个小的贡献。当声学水平足够低时这种效应可以忽略（见第 5 章）。

另一个选择是计算声学直接路径的贡献，并且从测量信号中减去^[6,7]。其主要缺点是需要计算有关补偿与所需压电模型的准确性。压电元件的非线性行为很难准确的去模拟，导致与试图获得的传感器的信号比起来，至少误差显著减小。

1943 年发现的钛酸钡（ BaTiO_3 ）是第一个具有钙钛矿结构的压电陶瓷（正方形/菱形的结构非常接近立方体）。S. Roberts 在 1947 年发现钛酸钡的压电效应。在 1954 年，B. Jaffe 报道发现了压电陶瓷 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ，锆钛酸铅（PZT）（美国专利 2708244）。在接下来的几年里，PZT 是压电陶瓷材料的主要工业产品^[8]。许多驱动器出现并使用了压电陶瓷 PZT^[9]。

陶瓷钙钛矿的立方结构在它们的居里温度以上是稳定的。当温度降低低于居里温度时，结构发生变化。立方结构变成一个低等级钛的菱形结构或者高等级钛的四方结构。菱形的结构可以被视为一个立方结构，沿着晶轴拉伸的单胞。正方结构可以看作立方结构，沿着点阵矢量方向之一拉伸。所以温度在居里温度以下时， O^{2-} 和 Pb^{2+} 离子从它们立方位置移动并且 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 离子从立方体的中心移动。正离子和负离子的充电位点不同，这导致了偶极子产生。因为充电位点在居里温度以下不一致，外部电场会趋向于使结构变形。这是逆压电效应。

一般来说，一对电偶极子只发生在晶体的特定区域，而其他地方的极化可能发生在相反的方向，这些区域被称为铁电畴。为了让材料有压电性，它们必须是连接的。直流电压的线路强行横穿过材料。铁电畴对齐的区域将导致网压电效应。并不是所有的区域完全成为一致，它们中的一些只是部分对齐和一些根本不对齐。这导致磁滞非线性行为。

一般来说，线性关系用于模拟，例如：

$$\underline{D} = \underline{d}^T \underline{T} + \underline{\epsilon} \underline{E} \quad (10.2)$$

式中, $\underline{D}$ 是电位移场 (或电荷密度); $\underline{E}$ 应用于电场; $\underline{T}$ 应用于机械应力; $\underline{d}$ 是压电的矩阵压电系数, 和逆压电效应作用相同; $\underline{\epsilon}$ 是矩阵介电常数。

声学测量, 从压电元件处测量电流。墨水电流 I_p 从压电元件面积 A_p 方程给出:

$$I_p = \frac{dQ}{dt} = A_p \frac{dD}{dt} \quad (10.3)$$

式中, D 为电位移或极化和压电元件驱动方向电荷密度。

电场的驱动方向, $E = V/h_p$, h_p 为压电元件的高度, 能够从式 (10.2) 求得:

$$I_p = d_{\text{eff}} A_p \frac{dT}{dt} + \epsilon A_p \frac{dE}{dt} \quad (10.4)$$

式中, d_{eff} 为有效驱动方向的压电系数, 带进去计算。

例如, 压电元件的机械约束力^[2]。正常压力产生的应力分量 T 由墨水通道 P 产生。加上 V 电极上的电压, 这个方程就变成

$$I_p = d_{\text{eff}} A_p \frac{dP}{dt} + \frac{\epsilon A_p}{h_p} \frac{dV}{dt} \quad (10.5)$$

压电元件的电容是 $C_p = \epsilon A_p / h_p$ 。整合后的压力可以显示局部变化, 超过压电元件 l_p 的长度, 可以得到

$$I_p = C_p \frac{dV}{dt} + d_{\text{eff}} b_p \int_0^{l_p} \frac{dP}{dt} dz \quad (10.6)$$

式中, b_p 是压电元件的宽度。

目前已知声学信号驱动电压和通道的压力。声学信号可以从驱动电压和通道压力得到, 根据 d' Alemberts 在频域每个频率的解决方案:

$$P(z, t) = P_r e^{i(\omega t - kz)} + P_l e^{i(\omega t + kz)} - \alpha \rho c_{\text{eff}}^2 V \quad (10.7)$$

表示声学信号是根据传向喷嘴的传播波, 有下角 r 的, 以及从喷嘴传来的传播波下角是 l 的, 以及波数 k 和频率 ω 。在 (10.6) 式插入这个方程可以得到:

$$I_p = i\omega (C_p - \alpha d_{\text{eff}} A_p \rho c_{\text{eff}}^2) V + d_{\text{eff}} b_p \frac{\omega}{k} (P_l e^{ikl_p} - P_r e^{-ikl_p}) e^{i\omega t} \quad (10.8)$$

应用这种测量, 只能有限地进入打印头的内部。作为传感器驱动器是一种选择, 这种选择不会对打印头的制造产生影响, 除了电子应用, 目前包括了测量电路。通过对打印头进行更多改进, 另一种压电可能性可能可以被用于分离传感器, 比如有区域通道压力作为参数的小的压电元件。这个选择可以给压力波传播提供更多的细节。然而, 如果不能进行声学干扰和形成液滴, 这是很难实现的。

另一个选择的位置是一个内置的弯液面的测量方法, 这也能够测量喷射的情况, 可以由一个电容传感喷嘴盘层内的喷嘴提供。电极之间的电容取决于喷嘴墨

水的数量^[10,11]。若不影响喷嘴润湿性质和液滴的形成过程,这也是难以实现的。

这里需要更多的信息来更好地理解压电式喷墨打印头的操作原理和对测量声波信号的正确解释。墨流内部更细微的通道和声压波只可以通过建模才能有效^[12]。因此,对于可用的商业代码的物理模型,开发一种新的喷墨技术是专用特殊模型的一个重要组成部分。把它添加到测量过程导致液滴的形成,而建模揭示了过程链,这使得能够更快、更好地发明新喷嘴^[13]。

制作喷墨打印头的模型时,形成微机电系统(MEMS)的过程中,会遇到许多挑战^[14]。在MEMS中,对小型器件流动的管理是一个共同的特征^[15]。建模由多尺度模拟从纳米到米的多重物理量:固体力学、流体力学、电磁学、材料科学、电子电路设计、机电一体化等。大部分的模型来自连续介质力学,虽然在某些情况下,连续介质力学被应用到极限。连续介质理论要求变量,比如密度、压力和速度是由一些平均过程决定的并且解一些方程组。必须把这一点记在心上,当达到了最小长度尺寸时。结构动力学是有趣的领域,包括压电和声学的弹性交互以及流体动力学^[2]。

10.4 液体形成、补充和润湿

声学测量可以检测到墨水通道内的压力波影响的现象。液滴的形成过程改变了喷嘴内墨水的数量,这些墨水通过喷离一定量的液体产生。墨水在喷嘴中的质量直接影响着声学性质。喷嘴是墨水通道内压力波的局部封闭边界条件。喷嘴内的少量墨水将导致一个较低的喷嘴声学阻抗,声压力波的反射将在开口端发生改变。喷嘴内少墨水压力波的反射将导致喷嘴较低的压力振幅和通道内的高振幅。

为了持续发射液滴,喷嘴液滴形成循环后需再次填满。在短时间范围内,也就是说,只要声压力波不衰减,不对称加速的墨水喷嘴是喷嘴补充背后的主要驱动力。在一个正压力峰值到达喷嘴时,弯液面表面收回,小规模墨水喷嘴获得一个大的内部速度。在负压力峰值到达喷嘴时,弯液面表面移至外表面,大量墨水在喷嘴内获得了个小加速度。这导致净位移外移,在短时间内填补了喷嘴,即压力卸载之前时间已经结束,这通常是不到 100 μ s。

墨水表面张力 γ 和生成一个毛细管压力喷嘴的 p_c 与 R_n 半径的关系是

$$p_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{R_n} \quad (10.9)$$

在喷嘴出口锐利的边缘处, $\cos\theta$ 等于 1。毛细管压力是另一个喷嘴充满的驱动力。这种压力将推动弯液面位于平衡位置,也在压力波逐渐减弱之后。泊肃叶流的压力剖面的喷嘴长度 L_n 和 $u = \partial z_n / \partial t$ 的关系如下:

$$p_v = \frac{8\pi\eta L_n u}{A_n} \quad (10.10)$$

式中, η 为墨水的黏度。

从弯液面的位置得到 Washburn 方程:

$$\frac{\partial z_n(t)}{\partial t} = \frac{\gamma R_n \cos \theta}{4\eta(L_n + z_n(t))} \quad (10.11)$$

这将导致喷嘴填充相当缓慢,例如填充时间为几百微秒。两种效果在正常打印头的操作中的影响会导致灌装喷嘴的变化。在图 10.3 中,最上面的图显示的是喷射喷嘴过度充满的例子^[12]。液滴形成周期开始阶段的填充水平直接影响液滴性能。

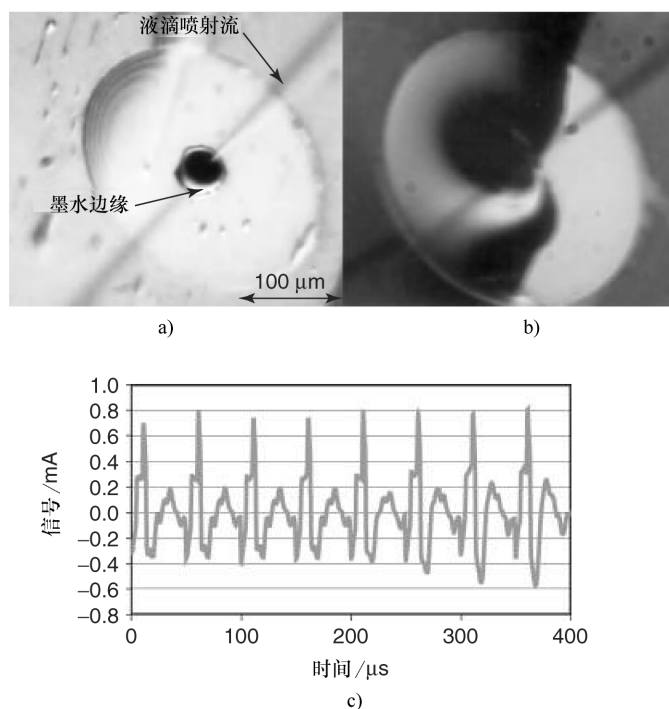


图 10.3 a) 顶视图烧制 $32\mu\text{m}$ 喷嘴的周期为 $100\mu\text{s}$ 。过度充盈时导致墨水边缘积累在喷管开口处。b) 一样的喷嘴在过度充盈时导致润湿。也就是说,喷嘴出口有墨水。c) 声信号减少墨层厚度的效应。油墨层厚度是 $20\mu\text{m}$ 时,在液滴形成周期开始以及减少到 $16\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 时的下一个周期

由于具有喷嘴的自由表面流和声学的墨水通道,因此将喷嘴设计成具有

良好的再填充能力。这使得高液滴重复率的可能更大。然而，一个强大的再填充过程导致喷嘴的过度充盈和过度充盈的喷嘴可以使喷嘴板润湿，特别是当喷嘴周围的区域有机械和化学的缺陷时，如划痕或墨水的相关部件受损（见图 10.3b）。

喷嘴板喷嘴周围的墨层对液滴形成过程有很大的影响^[16]。墨层导致在喷嘴处有大量墨水，喷嘴处的大量墨水导致惯性更大，这减慢了液滴的速度^[17]。在喷嘴处的墨的额外质量改变了墨水通道内的压力波。因为再填充效果导致的过度充盈，喷嘴的阻抗将增加。湿喷嘴的反射压力波将导致在喷嘴处更高的压力振幅和在通道内更低的振幅，但效果比过度充盈强得多。在图 10.3c 中，在消失的墨层的振幅中，声学信号会显示出来。

10.5 污垢

现今生产的喷墨打印机一个非常重要的要求是液滴具有稳定的喷射过程。大的污垢粒子半径超过 $15\mu\text{m}$ 可以阻止喷嘴完全开放，就不会有液滴的形成。喷嘴也可以被大量污垢粒子部分阻塞。这个结果导致液滴的速度和尺寸、喷射角度严重偏差^[2]。至少在一个液滴形成周期，小灰尘粒子影响液滴形成过程^[18]。液滴形成的变形和声学信号的变化 I ，定义一定的测量时间窗 T 内的方差 σ^2 ，如图 10.4 所示：

$$\sigma^2 = \frac{1}{T} \int_0^T [I(t)]^2 dt \quad (10.12)$$

一般在一个变形过程中，声学信号的振幅变化是 $5\% \sim 10\%$ ，它将发生在液滴形成周期 $20 \sim 25\text{s}$ 。当声学信号的振幅超过 25s 时，液滴形成周期之前与之后的变形度会小于 0.5% 。

在弯液面位置，几微米的变化将导致类似声波信号的变化^[2]。这可以解释振幅先是几个较低的部分，然后是几个较高的部分。从喷嘴喷出时，放在第一弯液面必须出来，第二弯液面必须缩回。液滴的变化速度在变形过程中是可以观察到的。第一个液滴 $0.1 \sim 0.2\text{m/s}$ 快，第二个液滴 0.4m/s 慢些，通常会偏离尺寸和喷射角^[18]。液滴速度的变化，导致不同的弯液面位置。再填充水平的变化，在声学的变形信号中可以观测到。因为粒子在表面之下的不同位置影响着液滴速度变化，因此液滴形成过程和压力波的反应主要影响似乎是弯液面位置的变化^[2]。

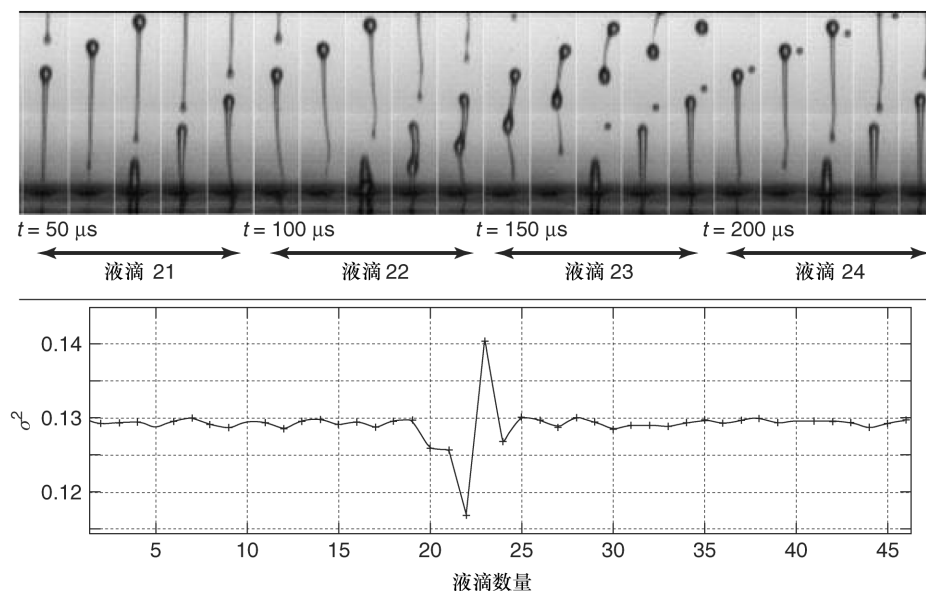


图 10.4 在 100kfps 下液滴形成记录显示了一个干扰。直到第 20 个液滴时，液滴的形成才变得规律。第 21 个液滴的开始与尾部有轻微的偏差。液滴 22 显示一个大干扰正在被喷射出来。从液滴 23 开始，液滴形成过程又变得规律起来。液滴记录下面显示的是声学信号的变化。

10.6 气泡

如图 10.4 所示，声学信号的振幅的变化是变形最常见的例子。干扰发生后，喷射像往常一样进行。但有时干扰发生后，有气泡留下来，后来变成更大的可见的声学信号的偏差。然后，还有可见的干扰液滴形成^[19]，最后甚至会导致完全崩溃的液滴形成过程^[20,21]。当墨水层厚度居于临界值时，润湿本身也会导致喷嘴夹杂空气^[18]。因此实现最大的稳定喷射的关键是抑制气泡的生成和控制气泡的行为。

不只是液滴形成、补充、喷嘴板的润湿、污垢粒子均可以改变声压波的反射，并且一个气泡对喷嘴的压力波也是有很大影响的。声学测量监控喷射的稳定性^[18]。应用声学测量，只有声学反应可以测量。带入空气时，变形后喷墨信号的振幅越来越大，偏离其标称值。如图 10.5 所示，增加或减少的幅度表明某些情况正在发生。在 20kHz 的重复频率时，在这个试验中使用的打印头是在 100 个液滴为形成周期时，变化偏差超过 10% 的。

首先, 在 Rayleigh - Plesset 方程所描述的声场中泡沫将振荡^[22]。泡沫的振荡本身并不是记录为声学信号的干扰, 但是会改变压力波的反射。因此, 墨水的声学属性将作为一个声学测量的过滤器^[2]。在 170kHz 的变形会影响到气泡, 因为这个频率在 50kHz 时靠着基本共振频道, 打印头在这个试验中使用下一个大的峰值频率特性。频率特性作为一个声学测量的过滤器, 描述电动执行器的活动和弯液面运动与行为之间的关系。高频组件在压力反射条件波下对小的变化更敏感, 因此比低频组件改变得更多。

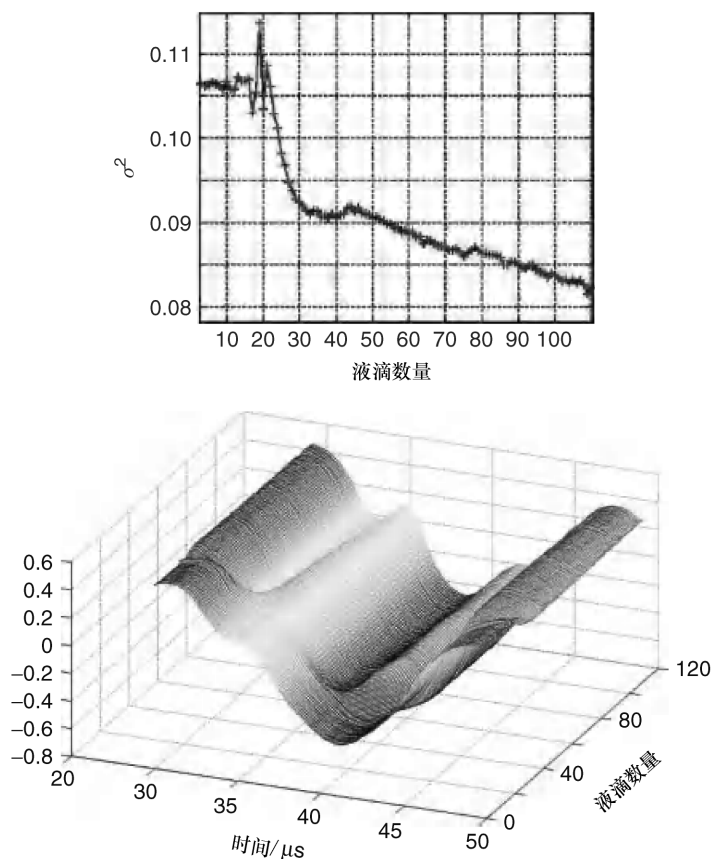


图 10.5 声学信号的振幅在循环前 20 次发生变形并且空气被带入。在 20kHz 的重复频率时, 100 个液滴形成周期的声学信号的振幅偏离超过 10%。右边显示的是一个气泡被带入后声学信号的发展。 z 轴是信号的振幅。

许多力作用于声压场气泡。气泡的运动是由声波和流体之间的力决定的^[23], 这些声学 and 流体力将导致复杂的运动模式。此外, 当声压变化足够强时

声压区域里的气泡增长^[22]。在压力最大值，空气挤出气泡。但当气泡扩张时，损失是在压力最小值时过补偿。这导致纯净气体扩散到气泡。调整过的扩散导致表面效应和壳效应，例如，一个膨胀的气泡由于其较大的表面积可以吸收更多的空气和更高浓度的梯度溶解气泡，气泡周围的液体会被膨胀的气泡压扁。

气泡尺寸快速增加，在 1000 ~ 5000 驱动周期后保持平衡尺寸饱和^[2]。气泡的溶解速度可由调整过的扩散的增长来平衡，气泡在主要驱动周期溶解。越来越多的气泡将越来越影响墨水通道的声学特性，如图 10.5 所示，可见的墨水信号的偏差越来越大。在平衡时，气泡体积总量相当于声压力波的位移。声压场的位移量现在可以抵消气泡尺寸的变化。喷嘴里的墨水没有运动的驱动力，液滴形成也没有结束的驱动力，这也将完全改变通道的声学特性。

没有气泡，喷嘴作为墨水通道内的压力波部分封闭的边界条件。用于这些试验的打印头的通道将作为一个 $\frac{1}{4}\lambda$ 共振器。一个大气泡可以抵消压力积聚。这导致一个完整开放的反射。现在通道将作为 $\frac{1}{2}\lambda$ 共振器。主要的共振频率将会增加并且压力波的振幅也会增加。这是可见的声学信号，如图 10.6a 所示。

开发的数值模型，能够用来非常准确地描述这种影响^[24]。这个模型是在墨水偏差的基础上推算气泡的大小和位置，图 10.6b 所示。试验验证有特殊的透明打印头可直接光记录气泡^[25]。听觉上推算的气泡体积偏差与直接光测量气泡体积相比小于 12%。

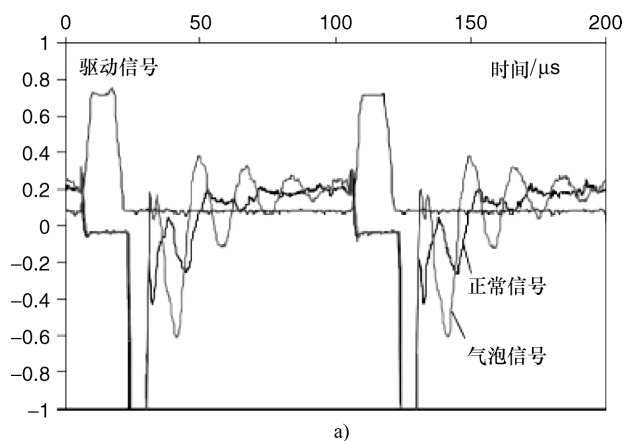


图 10.6 a) 墨水信号大气泡的测量效果。一个大气泡作为压力的一个开放的边界条件。通道的声学性质转换为更高频率的 $1/2\lambda$ 共振器。

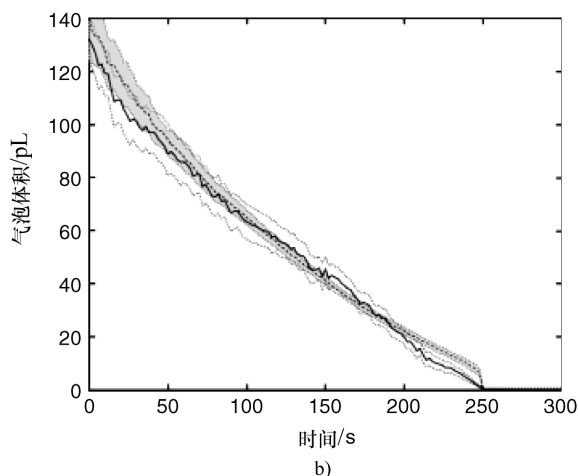


图 10.6 b) 直接光测量气泡体积（实线白色区域表明误差的边界）和气泡体积由声学信号模型而来（灰色区域的虚线表示误差的边界）（续）

10.7 打印头控制

声学测量还能够控制前馈驱动波形^[26]。对于大多数设计，手动输入波形形状是基于打印头工作的物理方法。通常，驱动脉冲是调整墨水通道的第一本征频率。此外，设计了一些更复杂的波形，比如小液滴和残余振动的阻尼。一个控制框架能够使系统的探索更好地驱动波形来提高打印头的性能，而不必重新设计打印头。迭代学习控制（ILC）像前馈控制，是非常有效的改善执行重复任务性能的方法^[27,28]。更具体地说，在给定的高重复频率的喷射过程的条件下，ILC 是一个合乎逻辑的选择^[30]，如喷墨打印头的减少声学影响控制方法^[26,29]，或残留振动的影响。另一个合适的前馈控制方法是以最优化为前提来控制减少残余振动的影响^[31]。

参考文献

1. Meinhart, C.D. and Zhang, H. (2000) The flow structure inside a microfabricated inkjet printhead. *J. MEMS Syst.*, **9**, 67.
2. Wijshoff, H. (2010) The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Phys. Rep.*, **491**, 77.
3. Curie, J. and Curie, P. (1880) Development, par pression, de l'électricité polarisée dans les cristaux hémiedrés et faibles inclinés. *Comp. Rend.*, **91**, 294.
4. Ballato, A. (1995) Piezoelectricity: old effect, new thrust. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **42**, 916.
5. Kwon, K.S. and Go, J.K. (2009) Methods for detecting jetting failures in inkjet dispensers. *Proceedings IS&T's Nip25*, Louisville, p. 382.
6. Dosch, J.J., Inman, D.J., and Garcia, E. (1992) A self-sensing piezoelectric actuator for collocated control. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **3**, 166.
7. Anderson, E.H. and Hagood, N.W. (1994) Simultaneous piezoelectric sensing/actuation: analysis and application to controlled structures. *J. Sound Vibrat.*, **174**(5), 617.
8. Jaffe, B., Cook, W.R., and Jaffe, H. (1971) *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London.
9. Uchino, K. (1997) *Piezoelectric Actuator and Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA.
10. vd Velden, M., Spronck, J.W., Munnig Schmidt, R.H., Wei, J., and Sarro, P.M. (2007) Characterization of a nozzle-integrated capacitive sensor for microfluidic jet systems. *Proceedings IEEE Sensors 2007*, Atlanta, p. 1241.
11. Wei, J., vd Velden, M., and Sarro, P.M. (2007) Fabrication of vertical electrodes on channel sidewall for picoliter liquid measurement. *Proceedings Transducers 2007*, Lyon, p. 1613.
12. Wijshoff, H. (2004) Free surface flow and acousto-elastic interaction in piezo inkjet. *Proc. NSTI Nanotech2004*, Boston, **2**, 215.
13. Wijshoff, H. (2007) Better printheads via simulation: Flow3D helped double the speed of a new wide-format printer without sacrificing quality. *Desktop Eng.*, **13**(2), 46.
14. Palesko, J.A. and Bernstein, D.H. (2003) *Modeling MEMS and NEMS*, Chapman & Hall CRC Press.
15. Gad-el-Hak, M. (1999) The fluid mechanics of microdevices - The Freeman scholar lecture. *J. Fluids Eng.*, **121**, 5.
16. de Jong, J., Reinten, H., Wijshoff, H., van den Berg, M., Delescen, K., van Dongen, R., Mugele, F., Versluis, M., and Lohse, D. (2007) Marangoni flow on an inkjet nozzle plate. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 204102.
17. Wijshoff, H. (2007) Drop formation mechanisms in piezo-acoustic inkjet. *Proc. NSTI's Nanotech2007*, **3**, 448.
18. de Jong, J., Reinten, H., van den Berg, M., Wijshoff, H., Versluis, M., de Bruin, G., and Lohse, D. (2006) Air entrapment in piezo-driven inkjet printheads. *J. Acoust. Soc. Am.*, **120**, 1257.
19. de Jong, J., Jeurissen, R., Borel, H., van den Berg, M., Wijshoff, H., Reinten, H., Versluis, M., Prosperetti, A., and Lohse, D. (2006) Entrapped air bubbles in piezo-driven inkjet printing: their effect on the droplet velocity. *Phys. Fluids*, **18**, 121511.
20. Brock, J.D., Cohen, I.M., Ivanov, I.P., Le, H.P., and Roy, J. (1984) Oscillations of an air bubble in an ink jet. *J. Imaging Sci. Technol.*, **10**, 127.
21. Hine, N.P. (1991) Deaeration system for a high-performance drop-on-demand ink jet. *J. Imaging Technol.*, **17**, 223.
22. Brennen, C.E. (1995) *Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford University Press.
23. Rensen, J., Bosman, D., Magnaudet, J., Ohl, C.D., Prosperetti, A., Toegel, R., Versluis, M., and Lohse, D. (2001) Spiraling bubbles: how acoustic and hydrodynamic forces compete. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4819.
24. Jeurissen, R., de Jong, J., Reinten, H., van den Berg, M., Wijshoff, H.,

- Versluis, M., and Lohse, D. (2008) Effect of an entrained air bubble on the acoustics of an ink channel. *J. Acoust. Soc. Am.*, **123**, 2496.
25. Jeurissen, R., van der Bos, A., Reinten, H., van den Berg, M., Wijshoff, H., de Jong, J., Versluis, M., and Lohse, D. (2009) Acoustic measurement of bubble size in an inkjet printhead. *J. Acoust. Soc. Am.*, **126**, 2184.
 26. Groot Wassink, M.B. (2007) *Inkjet printhead performance enhancement by feedforward input design based on two-port modeling*. PhD thesis. Delft University of Technology.
 27. Moore, K.L. (1998) Iterative learning control: an expository overview. *Appl. Comp. Contr., Signal Proc. Circ.*, **1**, 151.
 28. Longman, R.W. (2000) Iterative learning control and repetitive control for engineering practice. *Int. J. Control*, **73**, 930.
 29. Groot Waasink, M.B., Bosgra, O., and Koekebakker, S.H. (2006) Minimization of crosstalk for an inkjet printhead using MIMO ILC. *Proceedings 2006 ACC*, Minneapolis, p. 964.
 30. Groot Wassink, M.B., Bosgra, O.H., Koekebakker, S.H., and Slot, M. (2006) Minimizing residual vibrations and cross-talk for inkjet printheads using ILC designed simplified actuation pulses. *Proceedings IS&T's Nip22*, Denver, p. 69.
 31. Khalate, A., Bombois, X., Babuska, R., Wijshoff, H., and Waarsink, R. (2011) Performance improvement of a drop-on-demand inkjet printhead using an optimization based feedforward control method. *Contr. Eng. Eng. Pract.*, **19**, 771.

第 11 章 喷射性能均衡

Man – InBaek 和 Michael Hong

喷墨打印机的喷嘴中最重要的物理性能就是液滴的体积和从喷嘴喷出时的速度。但是，由于喷墨打印头制造过程的不精密性，喷嘴喷射性能上出现偏差就不可避免。这种偏差导致了即使是将同样的操作电压和输出波形施加在所有的喷墨打印机的喷嘴上，也存在体积上的差别，液滴从单个喷嘴喷出时速度也是不同的。这样的偏差最终导致喷涂质量的降低，从而在所印制的图案上产生了严重的污点。由于液滴的体积决定了印制在基板上图案的厚度和线的宽度，它影响了这种电子应用设备印制电极的电阻均衡性和显示设备中可见扫描污点（被称作印制条形标志），而液滴的喷流速度偏差引起了在基板上的位置错误。因此，有必要使用单独的设备和方法来控制每一个喷墨打印头上喷嘴喷出来液滴的体积和速度。

印制条形标志被认为是应用喷墨印制技术制造显示面板过程中最为严重的问题，这主要是由液滴的体积偏差而非液滴的位置错误导致的。因此，控制每一个喷嘴喷出的液滴体积，重要的是确定基线物理量。

通过喷嘴的平衡液滴体积的测量方法包括：①测量喷嘴中飞出液滴的速度和体积；②测量基板上固定液滴的尺寸和体积。特别是如果对于薄膜晶体管的液晶显示器的彩色滤色膜（TFT LCD），来源于彩色亚像素光传导偏差的测量方法被应用于直接探测从每一个喷嘴喷出来的液滴的体积偏差。在本章中，将详细叙述每一种方法的优缺点及应用。

11.1 液滴体积动态均衡

实现从每一个喷嘴中喷出的液滴的体积的均衡包括测量从喷嘴中喷出液滴时的速度和利用液滴的速度与体积的相关性来控制施加到每个喷嘴上的电压与脉冲宽度。同时也利用高速照相机通过捕捉形成液滴的瞬间图像，生成图像来计算液滴的体积，然后利用所生成图像控制施加在每个喷嘴上的电压和脉冲宽度。一般来说，液滴观测组件用来测量从喷嘴中喷射出液滴的速度，然后用来测量捕捉到的图像中液滴的体积。

11.1.1 液滴观测组件

液滴观测组件（用来测量飞行中液滴的速度与体积），主要是由一个操作单元来驱动喷墨打印头，一个补给单元为喷墨打印头输送墨水，另一个测量单元利用电荷耦合设备来捕捉从每一个喷嘴喷射出的液滴，还有一个控制单元利用已捕捉的液滴图像来计算液滴的速度与体积，进而控制系统。

操作单元包含一个喷墨打印头和控制器，这些组件把电压与脉冲施加在喷墨打印头上。补给单元包含半月形模型（该模型施加了很小的负向压力，在检验期间，打印过程中和提供墨水时，用来保持半月板的位置），用来持续地为喷墨打印头提供适量的墨水。测量单元包含一个高速摄像机，光源模块用以检查与喷射结果同步反映的液滴。驱动模块集中于每一个喷墨打印头的一系列喷嘴。最后，控制单元用测量单元中已捕捉到的图样来计算液滴速度与体积，然后用这些数据来控制整个系统。图 11.1 显示了一个典型的液滴观察系统和控制单元的主屏幕。

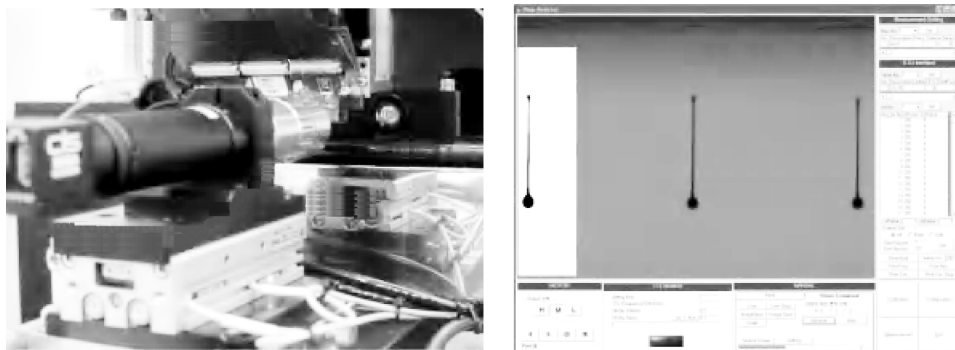


图 11.1 液滴观察系统和控制单元主屏幕

11.1.2 通过体积控制均衡

为了使喷头喷嘴中喷出的液滴体积均匀，在施加了同样电压的每一个喷头喷嘴中飞出的液滴体积必须用液滴观测组件测量。为了计算液滴的体积，即刻拍摄到的液滴图像被编成二进制码并提取液滴的边界，如图 11.2 所示。提取液滴的二维图像被分成一系列在垂直方向上有限厚度的层，通过轴的旋转后每一层的体积相加来计算全部液滴的体积。

与从液滴基线体积中测到的液滴体积的误差一致，计算出一个比例系数与先前施加电压相乘得到调整电压。然后，计算出所观察的喷嘴上所使用的电压值或

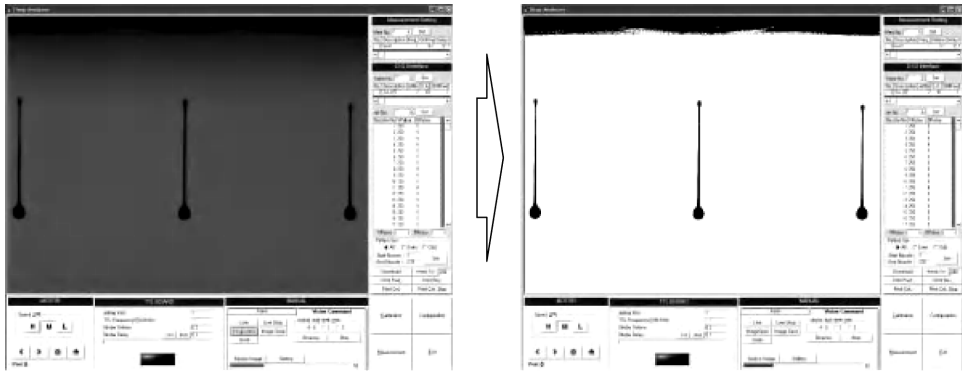


图 11.2 拍摄到飞行中液滴图像的二进制码

者脉冲宽度，数值被下载下来并用于喷墨打印头控制仪。通过对所有的喷嘴重复这样的过程，从每一个喷头中喷射出来的液滴体积就可以均衡了。为了这个目的，单个喷嘴所需要施加的电压都是不同的，这被称为是“驱动每一个喷嘴”（DPN）的功能。图 11.3 展示了飞行中液滴体积实现均衡之后的图案。

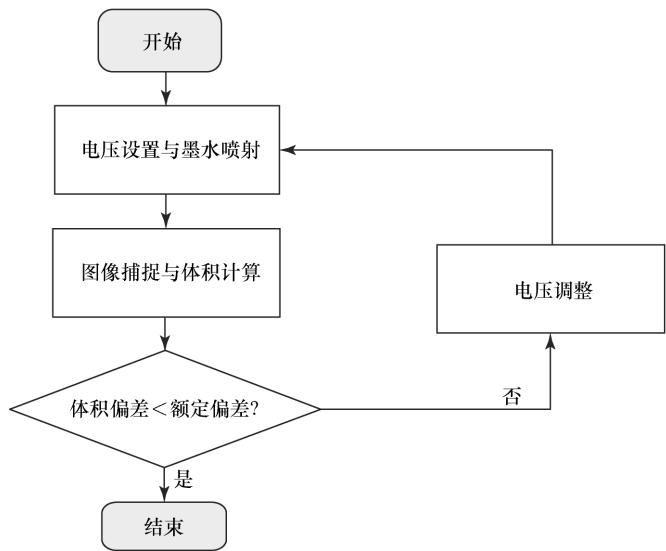


图 11.3 用 DPN 功能得到的喷墨打印头液滴体积测量与均衡过程顺序图

11.1.3 液滴体积测量和均衡过程

图 11.4 显示了 Fuji Dimatix 公司在每一个喷嘴施加 80V 的初始电压之后，

喷嘴喷出的液滴体积到达喷墨打印头的测量结果。液滴体积的测量和均衡过程在飞行过程中要重复进行三次。如图所示,在三次重复的测试与均衡过程之后,从喷头喷出液滴的体积误差从 24% 减少到 12%。

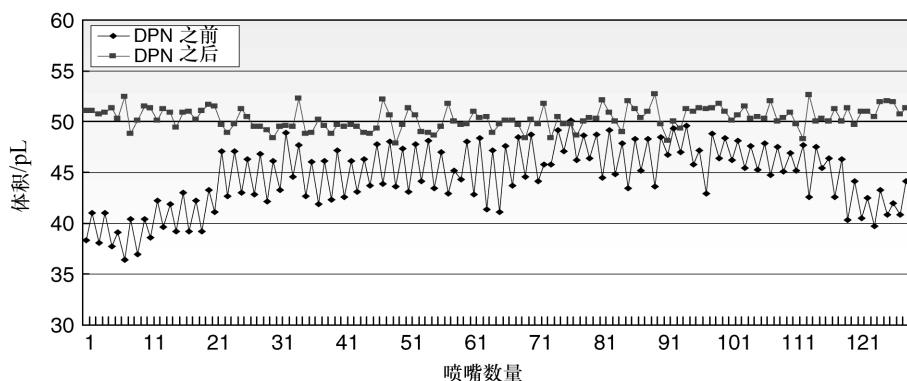


图 11.4 在液滴体积测量与均衡过程之前与之后测得的液滴体积

在一开始液滴的体积偏差为 24%，这比用 Fuji Dimatix 公司测量出的喷墨打印头特征偏差大了 10%；即使是在液滴体积测量与均衡之后也依然高达 12%，这对于喷墨打印头滤色镜制造工艺过程来说还是太大了，所以不能适用。就算是在增加了液滴体积测量与均衡过程的次数之后，偏差的大小也不会比 12% 更小了。这是由于捕捉图片与处理加工图片过程中发生的不确定性引发的错误，这种液滴观测组件固有的局限性和喷墨打印机本身的特点共同引起的。

液滴观测组件得到的图像并不是一个瞬时单一的液滴图像，而是一个成百上千图案的叠加组合。因为喷嘴喷射的条件（例如电压、压强的下降与喷嘴喷射过程中湿度随时发生变化），所有图片中液滴并不是精确的在同样的位置形成的，重叠图片的扭曲也是不可避免的。如图 11.5 所示，依据每个液滴从喷嘴喷出的瞬间与喷嘴表面分离的位置不同，所以液滴踪迹的长度不同。踪迹的长度随液滴与喷嘴表面距离的接近而增加，随着液滴飞离喷嘴的过程最终形成一个球形液滴。在图 11.5 中，带有长踪迹的液滴形成了清晰的踪迹图案，而随着液滴踪迹变短，图像也变得越加偏移。拍照过程中判断液滴边界时这会导致视觉识别误差。也就是说，液滴踪迹的长度影响着所测液滴的体积。在液滴体积测量与均衡过程中，当电压调整时液滴踪迹的长度也随之改变，这引起了测量的误差。

可以通过测量在喷嘴表面附近液滴踪迹还没有形成，且球形液滴已经形成的情况下液滴的体积来降低测量的误差。然而，这可能是没有意义的，因为这样的条件与真实的喷射情况不同。因为打印过程中液滴踪迹与液滴飞行的平直度相关，当液滴踪迹具有确定长度时喷射到精确的位置也能实现。液滴的速度为 4 ~



图 11.5 顺着从喷嘴喷出的方向形成的液滴

5m/s, 这个速度适合用来打印, 在这样的液滴速度之下, 大多数墨水形成细长的液滴踪迹。

因此, 只有在典型的打印条件下, 喷射过程中液滴在喷嘴表面附近不形成液滴踪迹, 体积均匀才可以实现。

11.1.4 速度均衡

依据喷墨打印机的制造商与研究的数据来看, 在一定的喷射条件下, 液滴的体积与速度的变化是成比例的。因此, 液滴的体积可以通过测量与控制液滴的速度从而完成均衡而无需测量液滴的体积。因为它使从喷嘴中喷射出的液滴速度变得均一, 这种方法又被称为速度均衡方法。液滴速度的测量和均衡过程与液滴体积测量和均衡的过程是相同的, 除了所测量的是液滴的速度而非液滴体积, 如图 11.3 所示。

如在液滴体积测量和均衡过程中一样, 在液滴速度测量与均衡过程中, 捕捉到的图像同样会存在误差。但是, 因为测量液滴的速度需要两个处在最底端的液滴的位置, 如图 11.6 所示, 来自图像误差所造成的错误就相对减少了, 一般都是在 1 个像素左右。每个单位像素的尺寸为 $1.7\mu\text{m}$, 在一般喷嘴喷射条件下, 液滴速度的偏差大概在 0.08m/s 。图 11.7 显示了在 Fuji Dimatix 公司制备的喷墨打印喷头上施加了 80 V 的初始电压之后液滴从喷头中喷出的速度。在重复了液滴速度均衡过程三次之后, 初始液滴速度 36% 的偏差下降到 5.6%。因为液滴的速度偏差比液滴体积偏差更小, 液滴速度测量与均衡过程可被作为更加可靠的均衡方法, 它比液滴体积均匀方法更加可靠。正如图 11.8 中液滴在液滴速度测量与均衡过程之前并不是整齐的, 但是在这个过程之后液滴整齐地排在同一直线上。因此, 液滴速度的均衡不仅有助于液滴体积的均衡, 同时也提升了液滴位置的准确性。

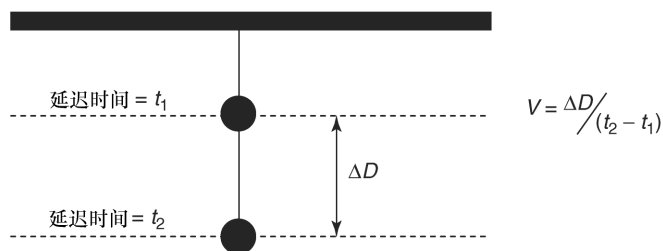


图 11.6 液滴速度的测量

11.1.5 液体动态均衡方法中的问题

通过利用液滴观测组件，测量液滴体积与速度来均衡液滴体积的方法也存在很多问题，将在下面进行描述。

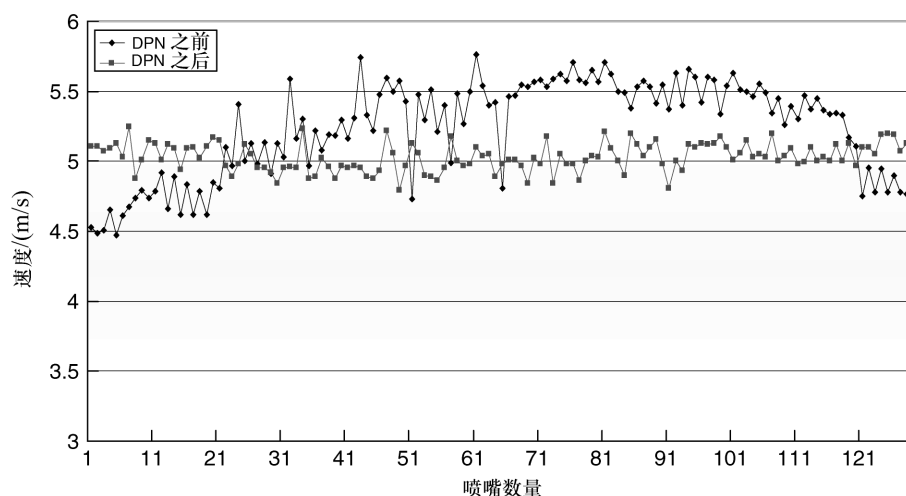


图 11.7 在液滴速度测量与均衡过程之前与之后液滴速度的偏差

11.1.5.1 液体捕获图像失真

正如之前解释过的，液滴观测组件拍摄到的液滴飞行中的图像并不是一个液滴的简单图像，而是一个从几十到几百张的瞬时图像叠加在一起，这些图像是通过照相机的虹膜处于开启状态时，与喷射的频率和闪光发光二极管（LED）同步所拍摄到的固定的影像。

因此，如果液滴的位置在图像上是严格准确的，那么就不存在图像的变形。但是，因为每一个喷射的瞬间液滴位置会在每一刻发生变化，喷射条件的变化

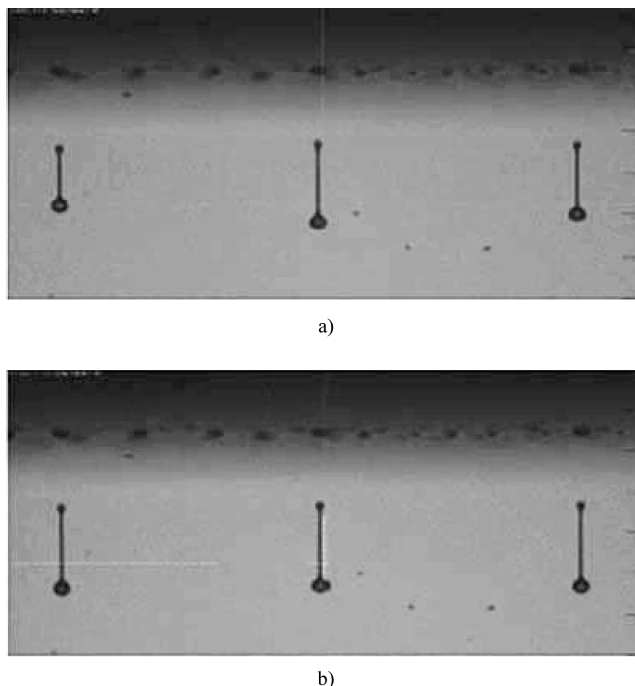


图 11.8 液滴速度均衡性的比较

a) 液滴速度均衡之前 b) 液滴速度均衡之后

(电压、压力的下降、喷嘴附近区域的潮湿、喷头上升时压力的残余等)都会导致喷射的液滴出现微小的不同。因此,叠加在一起去的液滴图像有个有害的变形。

因为光的衍射取决于发光二极管的位置和亮度,拍摄到图片的变形会发生在液滴的边缘处,就如同一个物体在强光的前面就很难看清。因此,除非是在图片中同样的光平行于照相机拍摄液滴的方向照射,否则都会出现每个液滴的边缘发生变形的现象。

此外,当发光二极管被触发时,会保持发光一段时间,一般为 $1\mu\text{s}$ 左右。而当发光二极管亮的过程中液滴也在持续运动,喷射出的液滴速度为 5m/s ,液滴在二极管保持发亮的过程中会移动 $5\mu\text{s}$,所以移动产生的偏移会影响拍摄到的液滴图片的清晰度。

11.1.5.2 液滴体积和速度之间的关系

如前面所提到的,当用喷墨打印制作不同显示器件时最为重要的特性就是通过每一个喷头的喷嘴将液滴体积偏差最小化。这样,当进行液滴速度测量与均衡过程时,液滴体积与速度之间的线性关系是关键因素。但是,之前的研究表明,

液滴体积与液滴的速度并不是线性成比例的。换言之，例如液滴的速度有 1% 的偏差，并不一定会相应地引起 1% 的液滴体积的偏差。

11.2 固着液滴的液滴体积均衡

通过测量飞行中液滴的体积与速度来均衡喷墨打印喷头的喷嘴中飞溅出液滴的体积，人们提出了很多方法计划用来解决这个问题。液滴观测组件中最为严重的问题就是因为液滴并不是固定的而使图片变形。因此，计划用基板上静止的固定液滴尺寸测量作为替代。

图 11.9 表明了基板上静止的固着液滴，假定基板上固着的液滴构成了一个球面的形状，这里， R 代表固着液滴的半径， θ 代表墨水与基板之间的接触角。液滴体积可以依照以下算式计算得出：

$$\begin{aligned} \text{体积} &= \frac{\pi}{3} h^2 (3r - h) \\ &= \frac{\pi}{3} R^3 \frac{(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)}{\sin \theta (1 + \cos \theta)} \end{aligned} \quad (11.1)$$

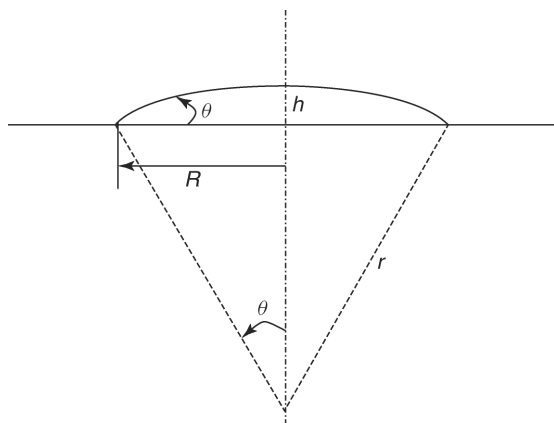


图 11.9 基板上固着的液滴图示

假定液滴与基板的接触角在全部基板区域内都不会超过某个极限，式 (11.1) 表明液滴的体积可以通过控制基板上的固着液滴直径来实现均衡。

11.2.1 均衡液滴体积的固着液滴测量

用测量固着液滴来均衡液滴体积，基板的表面特性一定是均衡的。一般来说，对于固着液滴测量与均衡过程，玻璃是最广泛的用来作为基板材料的。试验中利用铟锡氧化物 (ITO) 玻璃替代无任何表面处理或者无涂覆光刻胶玻璃提供

了更多均一的表面状况。不推荐使用亲水性基板是因为墨水在亲水性基板上扩散范围过大，不能形成单个液滴。

这里不存在外来杂质来使基板上固着液滴发生变形，如同表面应该保持均一的湿润状态。

图 11.10 显示了用典型黑白照相机拍摄的固着液滴的图像。将每个喷嘴的照相机视野焦点中看到的所有固着液滴的尺寸取平均数然后相应地调节每一个喷嘴的喷射电压。固着液滴的测量与均衡过程被重复多次，直到所有固着液滴符合目标标准。

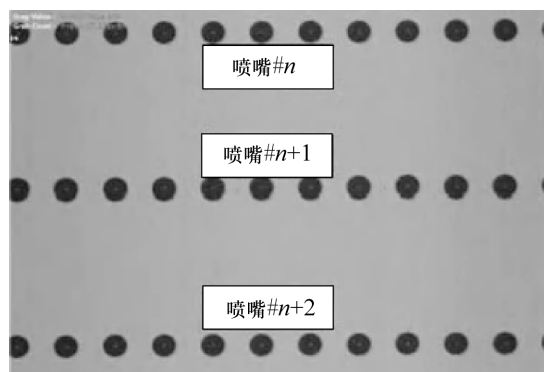


图 11.10 固着液滴的照片

11.2.2 固着液滴测量和均衡过程结果

图 11.11 显示了 Fuji Dimatix 公司 SE - DPN 喷墨打印机喷头喷出的固着液滴粒度与体积的测量关系。除了式 (11.1)，这里发现了固着液滴的粒度与体积之间的关系可以在分钟为时间单位长度尺寸范围内，近似拟合为线性关系。因此，可以通过粒度的均衡而实现体积均匀。

图 11.12 显示了初始电压为 80V 施加在喷墨打印机喷嘴上的最初固着液滴粒度，在固着液滴测量与均衡过程完成三次之后，可以使固着液滴粒度均衡。

这展示了在重复数次均衡之后，初始固着液滴粒度的偏差由 5.52% 减少到 0.85%。在喷墨打印机喷墨图案中，人的肉眼很容易就能看出有多余的印制条状的标记，这些标记是因为喷嘴之间存在距离，但是在固着液滴测量与均衡过程之后就都消失了。

11.2.3 固着液滴测量和均衡过程的有效性

当喷射条件与真实的喷射条件相同时，液滴粒度测量与均衡过程是有效的。

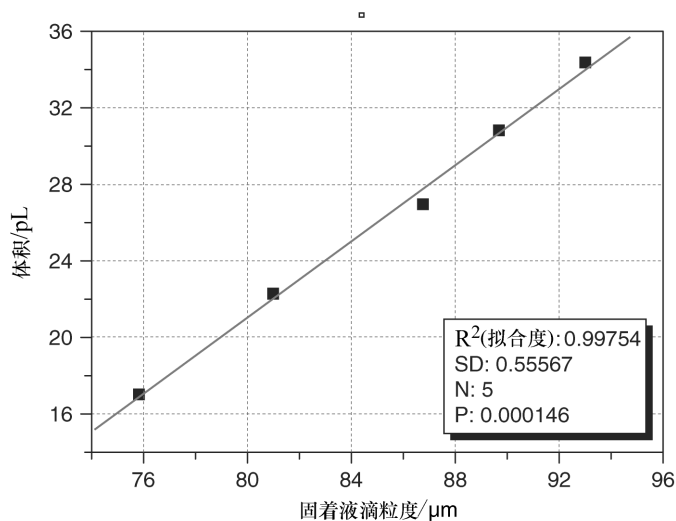


图 11.11 固着液滴粒度与体积之间的关系

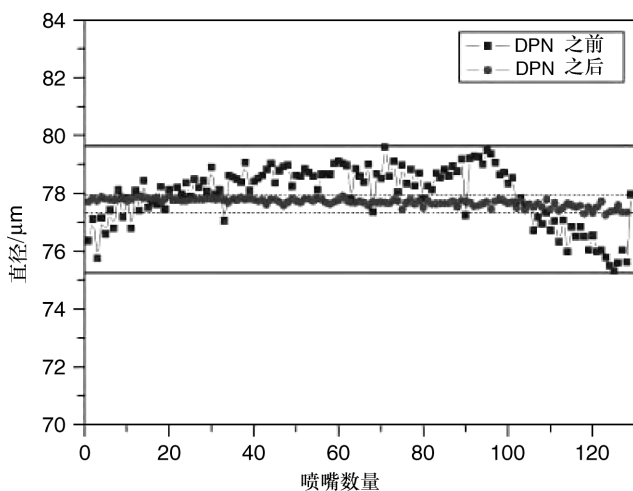


图 11.12 固着液滴测量与均衡过程之前和之后固着液滴粒度的变化

正如前面所解释的那样，喷墨打印头与 CCD 照相机的光轴方向垂直处，液滴观测组件必须与喷墨打印机的打印头呈平行方向（0°）。但是，喷墨打印头是按照某个特定的角度旋转的，被称为是“萨贝角度（saber angle）”，其目的是满足在实际情况下的打印分辨率的要求。结果是，每一个喷嘴喷出的液滴都会有一定的延迟时间，这个延迟时间相对应于萨贝角度。这一非同步化的喷射在喷嘴之间形

成了交叉的干扰。因此,当液滴以某一非零的萨贝角度喷射时,喷嘴喷射出液滴的体积在零度萨贝角时均衡之后,从喷嘴喷射出的液滴体积与均衡后液滴的体积是不同的。图 11.13 显示了当施加电压时,调整萨贝角为零度,使液滴的体积变化率在 1% 以内,液滴粒度相应于 45° 的萨贝角发生变化。液滴粒度的均一性变差,因此,还要进行另一组固着液滴测量与均衡过程。固着的液滴在 45° 的萨贝角时的粒度均一性为 0.92%, 高于萨贝角为 0° 时的均衡结果。

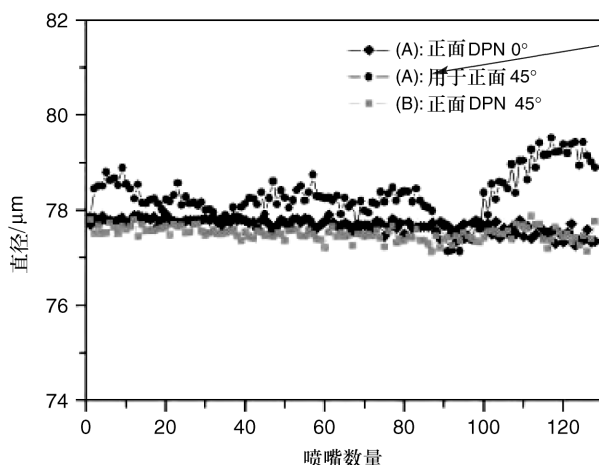


图 11.13 因喷墨打印头的旋转产生的液滴粒度变化 a) 萨贝角为 0° 时液滴体积均匀之后;
b) 萨贝角为 45° 时; c) 萨贝角为 45° 时,重新均衡之后

11.2.4 采用透光率的液滴体积均衡过程

当透明基板上形成了疏水性的图案后,如图 11.14 所示,喷墨就被限制于已形成的图样空间中。这是一个喷墨印制中制造 TFT LCD 滤色镜的典型工艺。透光率用于液滴体积均衡过程相当于从喷墨打印机喷嘴中喷出的墨水体积,先利用底部的光源和顶部照相机检查透光率的偏差,再对偏差进行补偿。这种方法的准确性非常高,这是因为这种检查是在与真实喷射环境相同的条件下进行的。

此外,因为检查是在多液滴沉淀于图样内之后进行的,所以测量的精度也提高了。

但是,用透光率进行的液滴体积均衡过程需要一个确定部分的预备图样,还需要透明的基板,如玻璃,来透过从底部光源发出的光线,因此,在这种 TFT LCD 或者聚合物发光二极管 (PLED) 的应用中,它的利用非常局限。

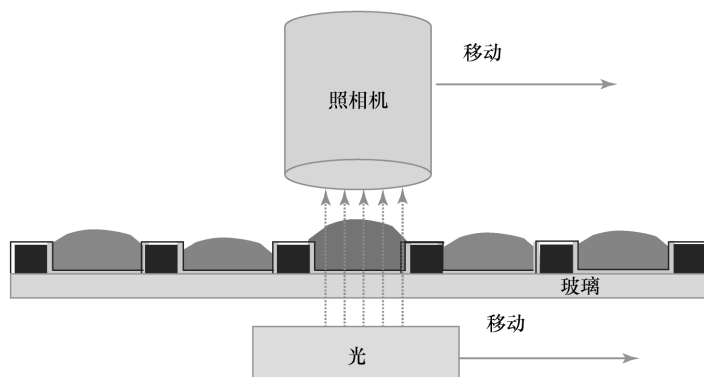


图 11.14 使用透光率的均衡模拟图

11.2.5 采用透光率的液滴体积均衡过程结果

当用透光率的方法对 TFT LCD 滤色镜进行液滴体积均衡过程时，优点在于将颜色调整适应于目标值。这将使喷嘴喷出的液滴体积的偏差减少并同时保证了液滴目标总值的亚像素边缘。因为调整幅度可以依据在 1024 灰度时的透光率偏差的大小反复进行设置，相比于用其他液滴体积均衡的方法，这种方法十分有效。图 11.15 显示了反复检查使用透光率来保证目标透光率级别过程中液滴体积均衡过程的结果。

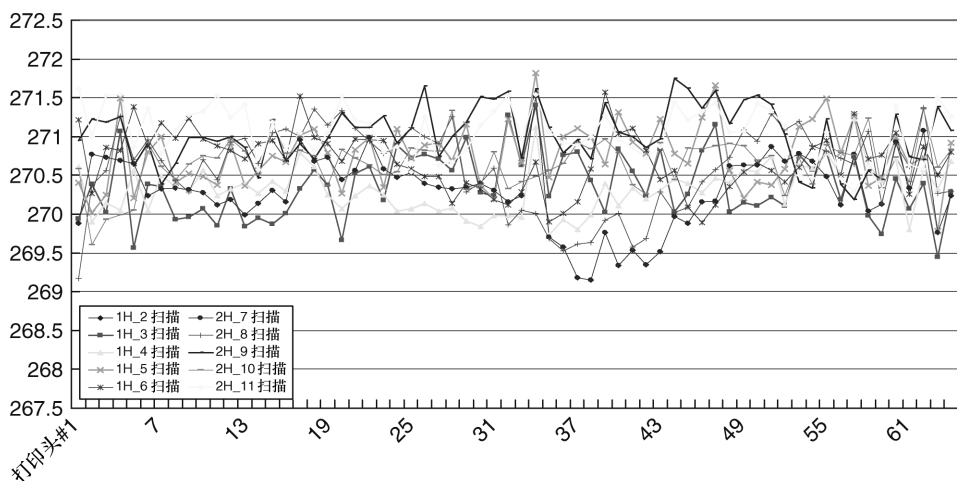


图 11.15 在液滴体积均衡过程之后的透光率偏差

补充书目

- Kalaaji, A., Lopez, B., Attane, P., and Soucemarianadin, A. (2003) Breakup length of forced liquid jets. *Phys. Fluids*, **15**, 2469.
- Gonzales, H. and Garcia, F.J. (2006) Comment on "Breakup length of forced liquid jets". *Phys. Fluids*, **18**, 019101 [*Phys. Fluid*, **15**, 2469 (2003)].
- Ritter, R.C., Zinner, N.R., and Sterling, A.M. (1974) Analysis of drop intervals in jets modeling obstruction of the urinary tract. *Phys. Med. Biol.*, **19**, 161.
- Quian, S.X., Snow, J.B., Tzeng, H.M., and Chang, R.K. (1986) Lasing droplets: high-lighting the liquid-air interface by laser emission. *Science*, **231**, 486.
- Vago, N., Spiegel, A., Couty, P., Wagner, F.R., and Richerzhagen, B. (2003) New technique for high speed microjet breakup analysis. *Exp. Fluids*, **35**, 303.
- Doring, M. (1982) Inkjet printing. *Philips Tech. Rev.*, **40**, 192.
- Martin, G.D., Hoath, S.D., and Hutchings, I.M. (2008) Inkjet printing – the physics of manipulating liquid jets and drops. *J. Phys. Conf. Ser.*, **105**, 012001.
- Zhou, Y. (1998) Measurement of the displacement of a shear mode piezoelectric transducer using laser Doppler vibrometer. Proceedings of the IS&T NIP14, p. 23.
- Kwon, K.S. (2008) Inkjet Status monitoring using meniscus measurement Proceedings of the IS&T NIP24 and DF2008, p. 134.
- Kwon, K.S. and Kim, W. (2007) A waveform design method for high speed inkjet printing based on self sensing measurement. *Sens. Actuators A*, **140** (1), 75.
- Creagh, L., McDonald, M., and Letendre, W. (2004) Inkjet printhead as a precision deposition tool in manufacturing FPDs. SEMICON China, FPD Manufacturing Conference.
- MicroFab Technologies, Inc. (1999) Drive Waveform Effects on Inkjet Device Performance, Microfab technote, p. 99.
- Bogy, D.B. and Talke, F.E. (1984) Experimental and theoretical study of wave propagation phenomena in drop on demand inkjet devices. *IBM J. Res. Dev.*, **28**, 314.
- Chen, A.V. and Basaran, O.A. (2002) A new method of significantly reducing drop on demand drop production. *Phys. Fluids*, **14** (1), L1.
- Kwon, K.S. (2009) Speed measurement of ink droplet by using edge detection techniques. *Measurement*, **42**, 44.
- Kim, Y.D., Kim, J.P., Kwon, O.S., and Cho, I.H. (2009) The synthesis and application of thermally stable dyes for inkjet printed LCD color filters. *Dyes Pigm.*, **81**, 45.
- Tsuda, K. (1993) Color filter for LCDs. *Displays*, **14**, 115.
- Ohmi, T. (2004) Manufacturing process of flat display. *JSME Int. J. Ser. B (Jpn. Soc. Mech. Eng.)*, **47**, 422–428.
- Takamatsu, T., Ogawa, S., and Ishii, M. (1991) Color Filter fabrication technology for LCDs. *Sharp Tech. J.*, **50**, 69.
- Son, Y. and Kim, C. (2009) Spreading of inkjet droplet of non-Newtonian fluid on solid surface with controlled contact angle at low Weber and Reynolds numbers. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **162**, 78.
- Koo, H.S., chen, M., Pan, P.C., Chou, L.T., Wu, F.M., Chang, S.J., and Kawai, T. (2006) Fabrication and chromatic characteristics of the greenish LCD Color Filter layer with nano particle ink using inkjet printing technique. *Display*, **27**, 124.
- Worthington, A.M. (1877) On the forms assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate. *Proc. R. Soc. Lond.*, **25**, 261.
- Calvert, P. (2001) Inkjet printing for materials and devices. *Chem. Mater.*, **13**, 3299.
- Meinhart, C.D. and Zhang, H. (2000) The flow inside a microfabricated inkjet printhead. *J. Microelectromech. Syst.*, **9** (1), 67.
- Dong, H. and Carr, W.W. (2006) Visualization of drop on demand inkjet: Drop formation and deposition. *Rev. Sci. Instrum.*, **77**, 085101.

第 12 章 喷墨打印墨水配方

Alexander Kamyshny 和 Shlomo Magdassi

12.1 简介

喷墨打印是一种无压的点阵技术。它是一种低成本、可靠、快速、方便的打印数码文件的方法。自 20 世纪 50 年代喷墨打印开始使用到 70 年代以来取得了商业上的成功^[1]。在过去的二十年里，喷墨打印在科学研究和技术领域里已经是一个重要的话题^[1-10]。相比其他沉积方法，如移印、丝网印制、喷涂和照相平版打印的打印方法，喷墨打印的主要优点有一步法处理、低成本和紧凑的设备，适用于各种基板。除了传统的应用，喷墨打印已经适应了非传统意义上的应用，例如精密加工的各种设备，比如晶体管、集成电路、导电聚合物设备，结构聚合物和陶瓷部件^[10,11]，生物材料甚至打印生长支架的活体组织^[4,10]，以及用于构建复杂三维对象^[3]和微机电系统（MEMS）^[12]。在电子工业方面，可以用于制造电子设备，比如柔性显示器、射频识别（RFID）标签、传感器、有机发光二极管（OLED）、光伏（PV）设备（包括太阳能电池），使用导电墨水喷墨打印印制电路板（PCB）可以提供低成本的方法在制造业中使用大面积电子宽基板（纸、聚合物、玻璃、金属、陶瓷等），这种方法引起了人们巨大的兴趣^[2,5,9,11,13-16]。

理论上，喷墨很简单：墨水液滴从打印头上的一个小口直接喷射到基板上的指定位置产生压力，发送一个电信号到打印头，这样就可以产生一个图像（大多数喷墨打印机是基于按需滴定（DOD）的方法，主要是热和压电的代滴^[1]）。然而可靠运行取决于精心设计、实现和整个系统的操作，通常是由喷墨打印的特定应用所决定的。一个主要的挑战是适当的墨水配方，必须针对于各种打印设备和物理化学性质的基板，它也应该适用于特定功能的打印^[17,18]。

由于复杂的喷墨墨水的性质，它们的设计和制备通常是非常复杂的。除了传统的需求，比如保质期和适当的颜色属性，墨水必须有特定于各种打印设备的物理化学性质。例如每个打印头的表面张力和黏度都有一个特定范围或得合适地喷射（例如，压电式打印头通常是在 8 ~ 15cP 这个范围的油墨黏度起作用，而热打印头需要黏度低于 2cP）。正确选择油墨媒介物也很重要，这样的选择可以极大地影响一个特定模式打印的质量要求，甚至最终基板的使用和打印环境。对于

这种墨水，它带来了复杂的功能属性以外的图形性能，可能也会出现额外的困难。例如，除了通常的喷墨墨水的要求，导电墨水应该提供打印图案良好的导电性。科学家们准备墨水想获得这样一个功能属性往往相互冲突的方向，导电墨水是由金属纳米颗粒组成的，对稳定的分散粒子最好的凝固方式是通过使用聚合稳定剂。然而想要在打印之后得到良好的导电性能，金属微粒应该形成连续的浸透在打印图样的微粒之间，但是由于聚合稳定剂作为绝缘体存在于微粒之间，所以很难获得这种浸透。

这种需求相互矛盾的另一个例子是紫外光固化墨水。为了获得工业打印系统高吞吐量，应该快速固化打印图案，提供良好的打印分辨率。然而，快速固化不能使液滴在大面积传播，因此，墨水覆盖率很低，这在某些应用中可能是一个问题。克服低覆盖率需要将更多的液滴在基板上，这显然意味着更大的墨水消耗和成本。

因此，在创新喷墨墨水时必须考虑每种元素对墨水总体性能的影响，这包括墨盒的寿命、喷射到基板上的行为以及在打印阶段它对人体健康和环境的影响。

在本章中，讨论了配制喷墨墨水配方的原则和主要参数，主要参数包括墨水制备方法和成分以及墨水在基板上的相互作用，来制备总体性能最佳的墨水。

12.2 墨水配方

喷墨墨水是由功能材料和液体组成的，这种液体是这个功能的载体材料（这个定义也适用于热熔墨水，热熔墨水在打印之前和之后是固体的，但是在打印过程中是液体），墨水由液体和使其拥有特定功能的添加剂组成（例如表面活性剂、防腐剂和引发剂），通常墨水也是一种聚合物，使功能分子（如着色剂和导电粒子）在打印后固定在基板上。

一般根据打印技术和最终的打印模式的功能来选择定制媒介物的各种组分。一般根据媒介物的性质对墨水进行分类。一般来说，墨水的主要类型有三种（见图 12.1）：水基墨水（水性墨水）、非水基墨水（溶剂型墨水）和 100% 固体墨水。前两种类型墨水的一个共同特征是一旦液滴到达基板，液体应该消失，通常通过挥发来实现。在第三种类型中不存在溶剂挥发，墨水通过相变在室温时是固体达到喷射温度时转变为液体（热熔墨水），然后在基板上转变为固体。或最初是液体（紫外线墨水），当液体到达基板上时通过聚合后变成固体（紫外光固化墨水）。多相墨水可能是基于聚合物（如聚酯）携带束缚不溶于水性的着色剂^[19]，染色剂溶解在胶束内部的胶束系统^[19]，水包油微乳液，包含了在有机溶剂中不溶于水的染料的细乳液和微脂粒^[24]。

功能材料可以溶解在墨水媒介物（染料型墨水）中或以微观或纳米颗粒的

形式分散在媒介物中（颜料型墨水）（见图 12.1）。在后一种情况下，需要添加稳定剂来防止粒子聚合，并提供所需的胶态分散体稳定性。当用作着色剂时，颜料型墨水的耐光性和防水性优于染料型墨水。原则上，染料型墨水是热稳定的，而大多数颜料型墨水是动力学稳定的。

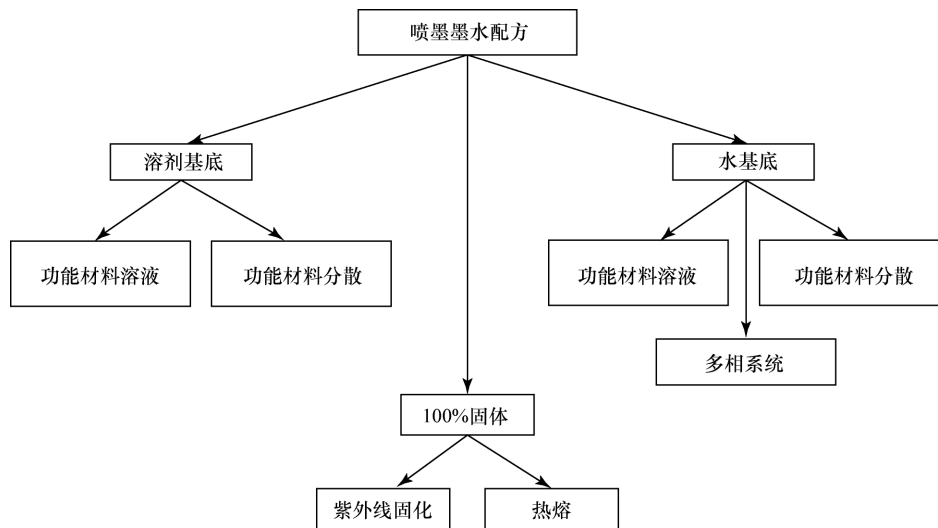


图 12.1 一般类型的喷墨墨水配方

后面将讨论各种喷墨墨水的组成成分，主要以 DOD 关于它们的功能和影响墨水性能的因素为主。

12.2.1 功能材料

目前，喷墨技术除了应用在绘制图形方面，还应用在许多科学和技术的领域。赋予墨水主要功能的功能材料数量是非常多的：艺术图形的着色剂（颜料或染料）；纳米金属粒子和有机金属的化合物，打印导电样品的碳纳米管；打印发光二极管的聚合物；打印三维结构的光固化单体；陶瓷；生物医学材料；甚至为打印器官的活细胞^[1-7,11,18,25]。这些功能材料可以溶于墨水的媒介物（例如着色剂、聚合物、有机金属化合物、生物材料）或分散在墨水的媒介物中（见图 12.1）。

功能材料在墨水配方中的含量是由溶解度（对于染色型墨水）或可分散性和稳定性（颜料型墨水）决定的，考虑所有墨水组成以及整个喷墨系统的性能、着色剂含量的重量的范围为 0.5% ~ 10%，以及在导电墨水中约 60% 的纳米金属粒子^[7,19,26]。

不包含未溶解材料的墨水的不稳定性是由于墨水之间的交互作用导致的，例

如单体成分的聚合作用, 墨水的相位分离由于温度变化和部分墨水吸附到容器壁造成。对于分散的材料含有高浓度的墨水, 主要问题是不可逆转的凝聚和沉淀导致粒子的聚集, 如果粒子的密度高于液体(如溶剂型墨水、金属粒子)和碳的密度, 这样往往会在水性墨水中形成大量的聚集。

为了防止聚合就需要一种用来克服吸引力的机制。如果色素粒子的表面能够具有聚集电荷的功能, 那么就可以获得电斥力, 电斥力就是这样一种机制。例如一个带负电荷的离子的表面活性剂, 如十二烷基硫酸钠(SDS), 就可以吸附在疏水颗粒(如炭黑)表面。如胶体稳定性原理所描述的, 它将使颜料表面具有负电荷, 使颗粒之间产生电斥力来阻止粒子的聚合^[27]。系统的静电稳定机制是有效的, 使其有较高的介电常数, 这对水性墨水是重要的。稳定的粒子也可以通过位错机制获得^[27,28], 吸附在颜料表面的聚合物分子提供空间排斥力。例如炭黑粒子的稳定可以通过使用聚合物与疏水集团可以绑定到其表面, 也可以用溶于水的亲水部分来实现。这种稳定机制在水溶和非水溶剂墨水中都是非常有效的, 目前有各种各样的商业聚合物分散剂, 例如 Efka、Tegsperse、Solsperse 以及 Disperbyk^[29,30]。

为了获得具有稳定的分散而且能包裹着颜料均匀展开的墨水, 应该考虑各种各样的分散剂及其最佳浓度。应该选择一个合适的分散剂, 分散剂有固定组分使其吸附在颜料表面, 而使得其他组织分散剂扩展到溶液中。分散剂的浓度是很重要的: 分散剂的最佳浓度能使墨水获得最佳性能。例如金属导电墨水中高浓度的聚合物分散剂阻止打印出来的图案中纳米粒子的密切接触, 即使打印之后也会有这种作用, 从而使其无法获得导电图案。在这种情况下, 建议尽可能使用低浓度的聚合物稳定剂。分散剂的浓度对黏度色散有至关重要的影响, 这是定制打印头的根据。应该注意, 达到稳定的分散体系功能材料的墨水粒子应该足够小, 通常小于 200nm。

12.2.2 溶剂

溶剂是最主要的墨水媒介物, 溶剂使功能材料和墨水的其他组件溶解或悬浮。喷墨墨水中溶剂所占的重量百分比通常在 25% ~ 80wt% 的范围。典型的溶剂包括有机液体(溶剂型墨水)和水(水性墨水)。

12.2.2.1 有机溶剂型墨水

典型的溶剂是醇类等含氧有机化合物, 包括甲乙酮、乙酸乙酯、碳酸丙烯酯、乙二醇丁醚乙酸酯、二甘醇单丁醚、甲苯等以及少量的碳氢化合物和十四烷^[2,19,31]。在许多制备方法中, 各种溶剂可以混合使用, 这样可以改变墨水的性质, 比如黏度、挥发速度、表面张力。

溶剂型喷墨墨水在工业上得到很多年的广泛应用, 原因是其卓越的打印质

量、图像耐用性、快速干燥的时间、兼容多种基板（金属、玻璃、陶瓷、塑料、木材、皮革、食品等）。通过可溶性功能材料（如染料）或亚微米和纳米颗粒分散体都可以制备溶剂墨水。例如，含有分散的银和铜纳米粒子溶剂型的导电墨水最近被证明适用于精密加工的电子设备和 SC^[7]。

溶剂型墨水的缺点包括环境问题和健康问题（有害的挥发性有机化合物和刺鼻的气味），还有就是使用快干的性能和不稳定有机液体时可能堵塞打印头喷嘴。

12.2.2.2 水型墨水

水基或水性墨水普遍应用在办公室和家里的打印机上。它们相对便宜和环保，但是有几个原因使它们的应用受到限制。水性墨水需要多孔或特殊处理过的基板，甚至需要纹理来赋予它耐久性，水性墨水不依附于无孔的基板和塑料基板。此外，许多压电工业喷嘴不兼容水性墨水，虽然这正在发生变化，发生这种变化的部分原因是市场对打印的需求，例如水性生物接触液体或食物^[1]。

12.2.3 热熔（相变）墨水

热熔墨水或叫相变墨水通常基于天然蜡或包含长烃链的化合物合成，例如硬脂酸、二十二烷酸、癸二酸二和硬脂酰胺^[19]。在喷射之前热熔墨水处于融化的状态，通常的操作温度在 50 ~ 120℃。对于含有色素的热熔墨水，主要色素（例如二氧化钛）可以很容易地设计成具有良好的遮盖力，打印无孔的和黑暗的底物尤其重要，比如黑色塑料。

相比颜料墨水，相变墨水的优点是具有非常快的固化速率和更好的稳定性，原因是色散矩阵是一个固相的存储。此外，相变墨水是一种环保的墨水。由于相变墨水的快速凝固特性使它不容易铺展，所以相对容易控制打印的质量。相变墨水的主要缺点是缺乏耐久性和差的耐磨性。

12.2.4 紫外荧光墨水

紫外光固化墨水和涂料打印在市场上已经使用多年，喷墨打印机现在成为了紫外线固化液体的沉积工具^[1]。在目前的设计中，在受到特定波长和强度的光照射之前，紫外光固化墨水都是稳定的液体。紫外光固化墨水制备原料包含单体和低聚物（通常是丙烯酸酯衍生品）、功能材料（如染料分散的颜料或溶解活性载体）、光引发剂和各种添加在紫外线固化过程中的添加剂^[25]。紫外线固化可以通过两个机制产生：主要的机制是自由基（引发）聚合机制（典型的光引发剂 α -羟基酮）或是阳离子催化聚合作用（典型的光催化剂是苯甲酮）。

紫外光固化墨水现在成功地用于喷墨的各种应用，例如产品涂料和包装标签。光固化墨水的主要优势很少，没有挥发性有机化学物质或有害空气污染物、

耐用性以及因为薄膜交联性质使打印图案具有的耐磨性^[25]。当前的限制是食用和接触食品的应用。缺点主要包括材料成本和紫外光固化硬件的需求。

12.3 墨水参数和添加剂

12.3.1 流变学控制

在墨水喷射和基板的扩散过程中, 墨水的流变性对其性能是至关重要的, 墨水的性能受很多参数的影响, 例如溶剂的组成、聚合物添加剂的存在、浓度、表面活性剂、保湿剂和分散的质量。目前大多数喷墨墨水是牛顿流体, 在一个广泛的剪切率范围上有一个常数黏度, 但是非牛顿流体墨水也可以使用^[18]。喷墨墨水的黏度非常低, 通常低于 20cP, 喷墨墨水的黏度取决于打印头 (通常低于热喷嘴的黏度 3cP)。通常可以通过选择合适的添加剂来控制黏度, 如 1% ~ 3% 浓度的长链甘油醇和可溶性高分子量聚合物^[18,19]。

在其存储过程中墨水的黏度可能会改变, 至于颜料型墨水 (功能性材料的粒子) 的黏度会由于颗粒的絮凝而增加。因为墨水黏度较低, 如果颜料粒子很大和/或色素颗粒密度很高 (如金属或陶瓷) 会发生色素沉积。因此要努力获得尽可能小的粒子。光固化墨水在存储时黏度的增加通常是聚合反应的结果。在这种情况下, 形成的低聚物足以导致黏度增加, 将大大影响墨水打印的整体性能。

一种防止粒子沉降的方法是控制黏度, 使墨水在存储过程中具有高的黏度和在喷射 (在更高的温度下) 时有低黏度。这种墨水极端的例子是热熔墨水, 在室温下是固体, 在它的熔点时是低黏度液体。通过这个概念, 在存储过程中预防色素颗粒沉积。利用非牛顿流体墨水不同的剪切率在存储和喷射过程中打开的可能性^[18], 即一个墨水假塑性行为: 在存储期间墨水是黏度高 (低剪切率), 在喷射时是黏度低 (很高的剪切率)。显然, 这样的行为会影响其他墨水属性, 如墨流通过打印系统、喷射和液滴分离。

12.3.2 表面张力调节

墨水的表面张力决定液滴打印头的形成并且是基板上的接触蔓延的主要因素之一^[18,32]。通过调整得到适当的溶剂成分和添加表面活性剂可以控制表面张力。例如, 使用丙醇助溶剂的水性墨水, 结果由于丙醇的浓缩使其表面张力大大下降, 从 72.8dyn[⊖]/cm (纯净水) 降低到 30dyns/cm。通常在助溶剂浓度相对较高时添加助溶剂表面张力明显降低。表面活性剂通常使用在非常低的浓度, 通常

⊖ 1dyn = 10⁻⁵N。——译者注

质量分数低于 1%，甚至经常低于 0.1%。

如果表面张力是由液体介质的组成决定的，那么它将不会随着时间而改变，而它的值就是平衡条件。然而，如果利用表面活性剂控制表面张力，那么也应该考虑动态表面张力。在一个新形成的表面与表面活性剂分子尚未覆盖的情况下（如在滴水或传播形成基质）这个参数是很重要的，因此，最初的新表面有很高的表面张力。表面活性剂扩散到界面导致表面张力下降直到达到平衡值。应该强调，表面张力（静态和动态）取决于墨水的所有组分以及各组分之间的交互作用，例如表面活性剂和溶解聚合物在一起^[33]，甚至由于墨水容器移动导致增塑剂交互作用。

12.3.3 电解质和 pH 值

在存储期间，颜料型功能材料中电解质的存在会导致稳定性问题，因为压缩双电层周围的粒子可能会导致絮凝。因此，电解质的浓度应尽可能低。电解质组成的多价离子尤其重要，例如 Ca^{2+} 离子。典型的乙二胺四乙酸螯合剂用于水溶液配方（EDTA）的浓度为 0.1% ~ 0.5%。

pH 值对水性墨水也是很重要的，因为 pH 值可以显著影响各种组分的溶解度和功能材料分散颗粒的稳定性。例如，当墨水含有聚合物粘合剂时，溶解度的效果往往是至关重要的，聚合物粘合剂如不溶性较低 pH 值的丙烯酸树脂。因为稳定分散的材料常常是通过吸附带电聚合物分子，它们的电荷量是 pH 值的函数，这个墨水参数稳定非常重要。为了控制所需的 pH 值，墨水中含有一些缓冲剂。典型水性墨水基用于缓冲的是三羟甲基氨基甲烷^[19]。

12.3.4 发泡和消泡

在墨水中经常能观察到发泡现象，含有表面活性剂和聚合物对喷墨的性能带来严重的问题。解决这一问题的方法是添加消泡剂，消泡剂是可以破碎泡沫的分子。消泡剂压制泡沫稳定形成的两个主要机制如下：①在局部降低表面张力到非常低的值，从而导致这些部分迅速变薄；②促进薄片液体的排水。

在墨水的媒介物中通过添加剂实现第一个机制，是局部达到有限的溶解度，通常包含一个不能混合的部分（例如一个硅衍生品）。消泡剂通过第二个机制发挥作用的一个典型例子是三丁基磷酸盐，它可以减少表面黏度^[18]。在不溶性消泡剂的情况下相位分离效应的影响在喷射（改变润湿性的打印头）和打印后（由于低表面张力形成表面缺陷）非常显著。因此，在长期存储过程中如果可

能,都应该避免使用消泡剂或选择不分离出的消泡剂。在任何情况下使用的消泡剂都应该在最小浓度。

12.3.5 湿润剂

水性墨水的保湿剂添加到墨水配方中作为一种低挥发性的液体,它可以延迟墨水在打印头的挥发并防止孔堵塞^[17]。保湿剂应溶于水。水性墨水的典型湿润剂有甘油、二甘醇、聚乙烯、乙二醇和丙二醇甲基醚(乙二醇单丁醚)。除了阻止打印头喷嘴的墨水挥发,湿润剂能充分增加打印图像的干燥时间。因此,选择湿润剂的最佳浓度时应该考虑这两个因素的影响。通常,湿润剂占有溶剂的很大一部分,质量分数在10%~30%的范围。

12.3.6 粘接剂

墨水中通常含有粘接剂,粘接剂可以提供打印材料附着在基质的附着力,并可能防止磨损。粘接剂在媒介物中通常是一个可溶性聚合物树脂,可以通过热固化或紫外线固化溶解或分散在墨水中。粘接剂的选择取决于良好的附着力和基质匹配^[2]。因为墨水的黏度低,所以用作粘接剂的树脂的分子量通常低于100 000,经常是低于50 000。一般的树脂选用氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、丙烯酸树脂、聚酮树脂^[31]。

12.3.7 杀菌剂

因为大多数染料是有机分子,特别是在水溶液中,这是细菌和真菌生长的良好的培养基,细菌和真菌的繁殖会引起孔堵塞。为了防止其生长,应该添加杀菌剂到墨水中。杀菌剂的选择是由日益增长的生物物种决定的。理论上,杀菌剂应该是非常有效而且具有广泛抗菌种类/抗菌活性。常用的杀菌剂是1,2-苯并异噻唑-3-酮和2,6-二甲基-间-二恶烷-4-醇乙酸酯。杀菌剂通常与水性墨水有关,添加量少,质量分数为0.1%~0.5%^[17]。

12.3.8 喷墨墨水配方实例

- 溶剂型喷墨墨水:溶剂混合物(乙二醇醚10%,羟基酮10%,烷基乳酸40%,乙酰乙酸盐22%);蓝色颜料(蓝色44或蓝色45,3.5%);稀释剂(甲醇、乙醇或2-丙醇,10%);表面活性剂(聚丙烯酸酯或聚硅氧烷,0.05%);树脂(氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物,4%)以及紫外线吸收剂(苯甲酮和苯并三唑,0.5%)^[34]。

- 水性喷墨墨水:助溶剂的混合物(2-吡咯烷酮,10%和四甘醇,5%);

色素炭黑 (C300, 4%); 粘接剂 (SMA2000, 顺丁烯二酸酐共聚物, 乙烯基芳族化合物, 0.7%); 权杖 85-302-1, 聚氨酯, 0.7%); 表面活性剂 (非离子 465 0.05%); 锂羧酸盐阴离子含氟表面活化剂, 0.1%; 2-(=乙氧基苯膦酰亚胺基)-1,3-二硫戊环 9NP 和磷酸盐酯, 0.3%) 以及络合剂 (乙二胺四乙酸, 0.05%)^[26]。

- 热熔墨水: 固体媒介物 (硬酯酮, 48%; 亚甲基硬脂酸, 30%, 氨基树脂, 20%); 新戊二醇二缩水甘油醚黄色色素, 2% (组分的融化温度是 110℃)^[35]。

- 紫外光固化墨水: 可聚合的单体和低聚物 (一缩二丙二醇二丙烯酸酯, 23.5%, 新戊二醇丙氧基化物, 二丙烯酸酯, 23.5%; 丙烯酸十二酯, 17%; 二季戊四醇六丙烯酸酯, 3%; 三甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯, 6%); 自由基稳定剂 (Genorad 16, 0.5%); 光引发剂 (1-羟基环苯基酮, 4%; 253nm 和 368nm Genocure 低热质量, 4% 的吸收峰; 和 Genocure PMP307nm, 4% 的吸收峰) 以及着色剂 (品红分散液的 SPF586, 20%)^[25]。

12.4 喷射性能

为喷墨打印墨水制定原料时, 都应该考虑到每个墨水组分与所有打印材料的兼容性。这些材料可以是非常不同的: 金属部件 (孔板、传感器、过滤器等) 对高或低 pH 值的墨水媒介物很敏感。塑料零件可以解除或膨胀接触有机溶剂或单体。因此, 评价打印设备各种墨水配方单个组分的影响是不够的, 墨水的兼容性测试应该进行到最后。通常, 这样的评估是由浸渍的各个部分打印头来执行的, 墨水供应系统在加速条件下延长时间。一旦墨水满足一个特定的打印头的物理化学要求, 接下来应该测试它的喷射性能^[18,36]。本节主要关注获得至关重要的墨水原料方案喷射性能的一般要求。

12.4.1 液滴形成

液滴的形成对性能可能是最重要的问题, 因为它会影响打印过程的整体性能。喷射的稳定性和断流行为对流体属性的影响方面存在著名的理论 (Navier-Stokes 方程和瑞利理论^[37])。近年来, 许多计算机模拟是预测喷射过程中执行具体的喷嘴以及选择墨水添加剂方法^[38-40]。然而, 最优墨水配方仍基于经验方法。

液体从 10μm 尺寸的喷嘴以取决于液滴动能的特定动量喷射出。控制喷射过程的主要参数是表面张力和墨水的流变性能。根据打印头, 典型的喷墨墨水表面

张力为 $25 \sim 50 \text{ dyn/cm}$ ，黏度在 $1 \sim 25 \text{ cP}$ 的范围。根据雷诺数^[32,41]、韦伯数^[41]，合并后的参数，即奥内佐格数^[42]这些参数之间的关系以及墨水的密度和喷嘴直径给出了“操作之窗”。就像上面所描述的那样，可以选择合适的墨水媒介物控制表面张力（例如，添加异丙醇到水中导致显著通过添加表面活性剂降低表面张力），或者通过非常低的有效浓度（通常是硅或含氟表面活性剂）。可以通过液体的组分、可溶性有机添加物（如粘接剂）、分散剂的质量（分散剂类型和浓度）来控制黏度。

12.4.2 墨水延迟

当墨水到达喷嘴后，挥发组分可能会挥发，喷嘴附近的墨水媒介物的组成可以不同于大部分墨水。这可能导致墨水物理化学参数的改变（如黏度增加、表面张力下降、部分组分沉淀），从而导致从所需的属性和适当的喷射经过长时间的空闲时间的关键问题（“首次下降的问题”）。这段时间内，墨水可以成功地在单独的一个孔中存在，在没有喷墨的情况下，这被称为延迟^[19]。目前市场上溶剂水溶性墨水的延迟周期从几秒到几分不等，都是使用 DoD 打印机，而且对于不含挥发性溶剂的墨水可以持续很多天，如 100% 紫外光固化墨水的溶剂。

为了获得良好的延迟，应该遵循以下条件^[18]：

1) 溶剂型墨水，使用较低的挥发性溶剂和低溶剂挥发率溶剂（挥发率通常是相对于醋酸丁酯）。

2) 对水性墨水，通过添加润湿剂，助溶剂阻止水分子结合来拖延的损失水。

3) 对水和溶剂性墨水，通过最大化固体的溶解度通过选择溶剂液体成分和助溶剂（如 n -甲基吡咯烷酮，用于水性墨水），使其在良好的液体培养基中消失殆尽。

4) pH 值敏感性墨水（需要保持高溶解度或高界面动电势），通过使用非挥发性的 pH 调控体（如高沸点的苯胺）。

5) 对于有颜色的墨水，即使在高的着色载荷下，能够通过选择聚合物稳定剂来保持足够低的黏度。

12.4.3 可恢复性

因为任何溶剂水性墨水最终必须固定在干燥在基板上，所以应该有一些挥发组分。因此，有时墨水在间歇时间可能是不喷射的。在喷嘴的喷墨墨水部分恢复初始可喷射的组分通常是喷射进再回收部分。而喷墨墨水的制定应该确保

它有能力再溶解回基体，聚合的粒子可以再分散。这种能力可以初步进行在干燥墨水样品中，测试多快干墨水回到原来接触到新鲜墨水的属性。实际上，这个测试是通过检测墨水的质量来进行的，即喷射墨水知道合适的喷射数量，以及可恢复性。

12.4.4 墨水供应

为了使墨水能正常从打印头喷出，就要让墨水通过管道和各种过滤器。因此，为了获得喷墨打印机的最优性能，两个参数尤为重要：流变学的墨水和能舒展开在包裹着颜色的配料中粒子的大小。大部分的墨水是牛顿流体型，足够低黏度使其流经毫米尺寸直径管。墨水供应系统和喷嘴的过滤器旨在防止大的颗粒移动到喷嘴。色素颗粒的聚合通常导致黏度增加，可干扰墨水流经墨水供应系统^[29]阻塞过滤器，从而减少流量。因此，为了获得良好的墨水和良好的流动性能解决堵塞问题，颜料粒子的大小应该比孔直径小得多，最优大小是孔直径的 1%（例如对于一个典型的孔直径 $40\mu\text{m}$ ，颗粒大小应该小于 400nm ）。最重要的是通过选择适当的组分的影响控制墨水的流变性能，如聚合物粘接剂、分散剂和分散的阶段分数粒子。

12.5 墨水与基板之间的作用

墨水在基板上的表现依赖于基板和墨水的物理化学性质。例如，无孔隙的基板顶部在湿度不够的情况下可能导致墨水团簇，在湿度过大的情况下会出现高“点增益”的情况，两个相邻界面的颜色不同会有“渗出”现象。在多孔基质的情况下，墨水很快将渗透到毛孔，造成低光学图像的密度，甚至渗透到另一边的基板^[43]。因此，为了获得良好的打印质量，匹配基板和墨水至关重要，基板和墨水应根据特定的应用定制。基板的剪切是通过特定的涂层来实现的，例如通过薄层涂层在液滴与基板接触后能够有效吸收墨水^[43]。

为了获得最优的铺展和润湿（大点），墨水表面张力应该低于基板的表面能量^[44]。可以通过液体添加选择适当的润湿剂获得低表面张力值，湿润剂可从许多渠道获得。图 12.2 显示了打印图案在载玻片上存在润湿剂和缺乏润湿剂下的轮廓（水性墨水，25% 银色散，平均值 17nm ）。由于著名的“咖啡环效应”，在没有润湿剂的情况下，大多数的银纳米颗粒位于边缘。添加 0.1 % 浓度的润湿剂导致轮廓更平滑且几乎恒定的高度^[8]。

如果需要小点（导电墨水更高的分辨率、增加打印的高度模式等），为了防止快速润湿，表面张力应尽可能高。

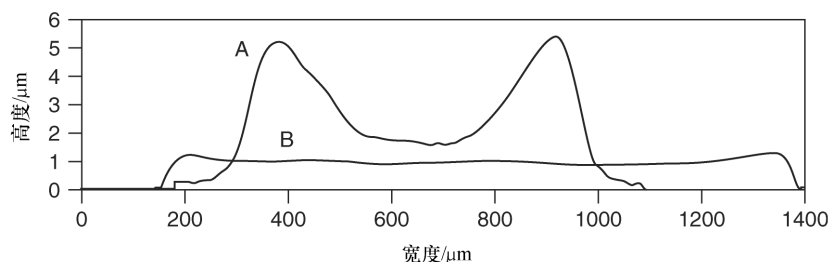


图 12.2 有银色散的高度轮廓

A—没有润湿剂 B—有润湿剂

墨水的黏度对铺展也是非常重要的。铺展过程中在一个给定的时间内相比低黏度墨水，高黏度墨水将导致一个小尺寸点。当黏度非常高时，墨滴的铺展通常会停止。例如紫外光固化后溶剂挥发或热熔墨水凝固。可以通过包括挥发性下降溶剂的墨水阻止液滴铺展，这样挥发将导致黏度迅速增加。

12.6 非图像应用

如前所述，如今喷墨打印是具有制作功能的设备。一个例子是建造实验室喷墨打印导电模式的一个荧光设备。这个应用使用的墨水是由合成的银纳米粒子通过化学还原，这些纳米颗粒是墨水“颜料”。水性墨水还含有添加剂，如湿润剂和润湿剂（如前所述），用价格低的办公室打印机将这种墨水打印在塑料基板上。然而，制造导电路径的喷墨打印的金属墨水需要后烧结，通常加热温度高于 200°C ^[28]。这种处理不适合大多数塑料基板（例如聚乙烯、对苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯），因为它们对高温具有敏感性。最近报道了一个新的方法来实现室温下金属纳米粒子的烧结，在不同的基板获得高导电性的打印模式^[9]。这样的烧结是自发三维合并的结果，当带负电的金属纳米颗粒接触到相对聚电解质（氯化二烯丙基二甲基氯化铵，PDAC）后就会沉积到基板上（预印处理）。图 12.3 提供了一个用银电极制作的柔性透明场致发光（EL）器件，喷墨打印的银分散到 PDAC—预涂层上钛酸钡层。施加在钢锡氧化物（ITO）和银电极之间的电压（100V）导致光发射（ $90\text{cd}/\text{m}^2$ ）随着银打印图案^[9]。

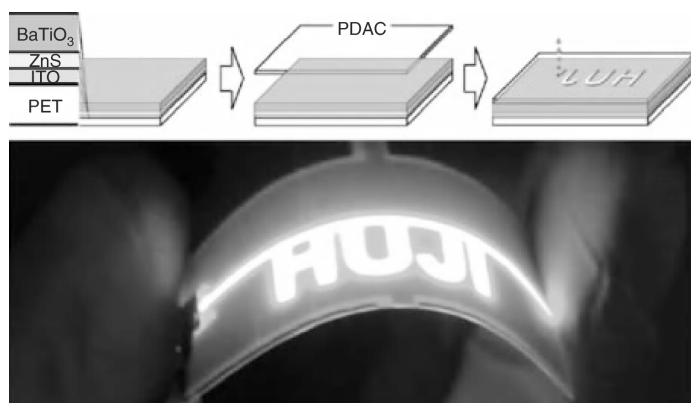


图 12.3 场致光电设备和打印过程（顶部）与带打印银电极场致光电设备照片（底部）原理图说明（引用自文献 [9]，© 2010，美国化学学会）

12.7 小结

喷墨打印被认为是高质量和低成本的创新技术模式。除了应用在传统的图形中，喷墨打印现在适用于各种结构和设备的精密加工中。在电子行业，制造柔性显示器等电子设备，例如射频识别标签、传感器、有机发光二极管、光伏设备（包括 SC）、电池和多氯联苯的喷墨打印导电墨水由于基板的选择很多，这些导电墨水能够制造大面积的电子器件。显然，功能喷墨墨水应根据最终需要定制功能，超越了传统工业墨水。

最优喷墨墨水配置方案应该满足打印过程中每一个步骤的要求，包括生产和存储。虽然喷墨打印的概念很简单，但是很难满足获得完美的性能的所有要求。某一个步骤的要求可能与另一个步骤的要求相矛盾，因此最佳方案有时候是在各种性质矛盾间的折中。

参 考 文 献

1. Hudd, A. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 3–18.
2. Nir, M.M., Zamir, D., Haymov, I., Ben-Asher, L., Cohen, O., Faulkner, B., and De La Vega, F. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 225–254.
3. Napadensky, E. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 255–267.
4. Deravi, L.F., Wright, D.W., and Summerel, J.L. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 269–282.
5. Subramanian, V. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 283–317.

6. Guttler, S. and Gier, A. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 319–339.
7. Kamyshny, A. and Magdassi, S. (2010) Metal-based inkjet inks for printed electronics. *Open Appl. Phys. J.*, **4**, 19–36.
8. Magdassi, S., Kamyshny, A., and Grouchko, M. (2006) Making connections: Aqueous dispersions of silver nanoparticles form conductive inkjet inks. *Eur. Coat. J.*, **11**, 54–59.
9. Magdassi, S., Grouchko, M., Berezin, O., and Kamyshny, A. (2010) Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature. *ACS Nano*, **4**, 1943–1948.
10. Calvert, P. (2001) Inkjet printing for materials and devices. *Chem. Mater.*, **13**, 3299–3305.
11. De Gans, B.-J., Duineveld, P.C., and Schubert, U.S. (2004) Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments. *Adv. Mater.*, **16**, 203–213.
12. Fuller, S.B., Wilhelm, E.J., and Jacobson, J.M. (2002) Ink-jet printed nanoparticles microelectromechanical systems. *J. Microelectromech. Syst.*, **11**, 54–60.
13. Forrest, S.R. (2004) The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, **428**, 911–918.
14. Ko, S.H., Pan, H., Grigoropoulos C.P., Luscombe, C.K., Fréchet, J.M.J., and Poulidakos, D. (2007) All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. *Nanotechnology*, **18**, 345202-1–345202-8.
15. Van Osch, T.H.J., Perelaer, J., De Laat, A.W.M., and Schubert, U.S. (2008) Inkjet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates. *Adv. Mater.*, **20**, 343–345.
16. Perelaer, J., Klokkenburg, M., Hendriks, C.E., and Schubert, U.S. (2009) Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates. *Adv. Mater.*, **21**, 4830–4834.
17. Andreottola, M.S. (1991) in *Handbook of Imaging Materials* (ed. A.S. Diamond), Marcel Dekker, New York, pp. 525–544.
18. Magdassi, S. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 19–41.
19. Pond, S.F. (2000) *Inkjet Technology and Product Development Strategies*, Torrey Pines Research, Carlsbad, CA, pp. 153–204.
20. Moffat, J.R., Bedford, E.T., and Lauw H.P. (1999) Ink-jet inks for improved print quality. US Patent 5,935,309, filed April 20, 1998 and issued Aug. 10, 1999.
21. Ben-Moshe, M. and Magdassi, S. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 203–221.
22. Magdassi, S. and Ben Moshe, M. (2003) Patterning of organic nanoparticles by ink-jet printing of microemulsions. *Langmuir*, **19**, 939–942.
23. Kamyshny, A., Ben-Moshe, M., Aviezer, S., and Magdassi, S. (2005) Ink-jet printing of metallic nanoparticles and microemulsions. *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 281–288.
24. Breton, M.P., Noolandi, J., Isabella, M., Birkel, S., and Hamer, G.K. (1997) Ink compositions containing liposomes. US Patent 5,626,654, filed Dec. 5, 1995 and issued May 6, 1997.
25. Edison, S.E. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 161–176.
26. Schmid, C. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 123–140.
27. Tadros, T.F. (2007) in *Colloid Stability: The Role of Surface Forces, Part I* (ed. T.F. Tadros), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 1–22.
28. Kamyshny, A. and Magdassi, S. (2010) in *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects* (ed. V. Starov), CRC Press, Boca Raton, London, New York, pp. 747–778.
29. Spinelli, H.J. (1998) Polymeric dispersants in ink jet technology. *Adv. Mater.*, **10**, 1215–1218.
30. Wong, R., Hair, M.L., and Croucher, M.D. (1988) Sterically stabilized polymer

- colloids and their use as ink-jet inks. *J. Imaging Technol.*, **14**, 129–131.
31. Samuel, J. and Edwards, P. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 141–159.
 32. Kang, H.R. (1991) Water-based ink-jet ink. I. Performance studies. *J. Imaging Sci.*, **35**, 195–201.
 33. Nizri, G., Lagerge, S., Kamyshny, A., and Magdassi, S. (2008) Polymer-surfactant interactions: binding mechanism of sodium dodecyl sulfate to poly(diallyldimethylammonium chloride). *J. Colloid Interface Sci.*, **320**, 74–81.
 34. King, K.-Y., Ling, C.-K., Wang, S.-J., and Lu, Y.-C. (2008) Environmental-friendly and solvent-based inkjet ink composition. US Patent Application 2008/0006175A1, filed Nov. 9, 2006, Pub. date Jan. 10, 2008.
 35. Sawada, H. (1999) Hot-melt ink composition. US Patent 5,922,114, filed Jun. 12, 1997 and issued July 13, 1999.
 36. Lee, H.P. (1998) Progress and trends in ink-jet printing technology. *J. Imaging Sci. Technol.*, **42**, 49–62.
 37. Kang, H.R. (1991) Water-based ink-jet ink. I. Formulation. *J. Imaging Sci.*, **35**, 179–188.
 38. Chen, P.H., Chen, W.C., Ding, P.P., and Chang, S.H. (1998) Droplet formation of a thermal sideshooter inkjet printhead. *Int. J. Heat Fluid Flow*, **19**, 382–390.
 39. Wu, H.C., Lin, H.J., Kuo, Y.C., and Hwang, W.S. (2004) Simulation of droplet ejection for a piezoelectric inkjet printing device. *Mater. Trans.*, **45**, 893–899.
 40. Clay, K., Gardner, I., Bresler, E., Seal, M., and Speakman, S. (2004) Direct legend printing (DLP) on printed circuit boards using piezoelectric inkjet technology. *Circuit World*, **28**, 24–31.
 41. Noguera, R., Dossou-Yovo, c., Lejeune, M., and Chartier, T. (2005) 3D fine scale PZT skeletons of 1–3 ceramic polymer composites formed by ink-jet prototyping process. *J. Phys. IV: Proc.*, **126**, 133–137.
 42. Girard, F., Attane, P., and Morin, V. (2006) A new analytical model for impact and spreading of one drop: application to inkjet printing. *Tappi J.*, **5**, 24–32.
 43. Frenkel, M. (2010) in *The Chemistry of Inkjet Inks* (ed. S. Magdassi), World Scientific, New Jersey, London, Singapore, pp. 73–97.
 44. Podhajny, R.M. (1991) in *Surface Phenomena and Fine Particles in Water-Based Coatings and Printing Technology* (eds M.K. Sarma and F.J. Micalé), Plenum Press, New York, pp. 41–58.

第 13 章 喷墨打印中颜色过滤器制造的问题

Dong – Youn Shin 和 Kenneth A. Brakke

13.1 简介

薄膜晶体管液晶显示器（TFT LCD）产业的成功依赖于调动巨大的、决定性的资本投资和雇佣高技术劳动力的能力。虽然显示器产业追求的是“大面积”而不是“高集成”的标准，但是半导体产业的基础也是成功的关键。在这个完全成熟的市场，没有多余的空间留给其他的竞争者。然而，甚至是一些老的竞争者来说，这个市场变得竞争过于激烈和过于严格。当然，可以试图减少全部的制造成本以至于在这个行业中生存，但是所有的努力都是基于传统的制造技术，光刻技术几乎已经达到它的极限了。去寻找新的技术代替光刻技术成为了巨大的动力。同时，新的参与者将不得不爱上这个竞赛，去寻找新的显示设备。他们已经找到很好的潜在替代者——电子纸与有机发光二极管（OLED）显示器，但是他们也发现他们无法用同样的生产技术即光刻技术去赢得这个竞赛，因为老的竞争者对光刻技术已经非常熟悉。这是印制技术处于焦点之下的原因。在 13.2 节，将介绍 TFT LCD 的基础以及在 TFT LCD 滤色器的制造中需要替换掉光刻技术的原因。在 13.3 节，介绍了各种印制技术和喷墨打印被考虑在其他人描述的印制技术之中的原因。喷墨打印用于制造 TFT LCD 滤色器的注射和浸湿问题包含在 13.4 节和 13.5 节中。最后，和喷墨打印相关的一些其他问题被清晰地描述在 13.6 节中。

13.2 背景介绍

提到上面这些，印制技术已经吸引了工业领域的注意，尤其是在大面积显示器领域，因为他们有在基板上几十到几百微米顺序上制造精细花样的独特能力，显示器的面积可以达到几平方米。制造步骤的原则比传统光刻技术要简单得多，如图 13.1 所示。当拿光刻技术和印制技术作比较时，前者基于连续减成法，这意味着大多数宝贵的材料在干燥和湿蚀刻工艺中被浪费掉，而后者是一个添加的过程，这意味着功能材料只置于需要的地方。

多种不同模式的方法已经成为打印技术发展的驱动力，得到了大面积显示器行业的大量关注，因为材料成本占据了 TFT LCD 全部制造成本的 60% 以上。在

许多其他组成中，例如玻璃、偏光器、液晶（LC）、背光单元（BLU）、IC 驱动器和滤色器（CF）共占据了全部材料成本的 75%，如图 13.2 所示。

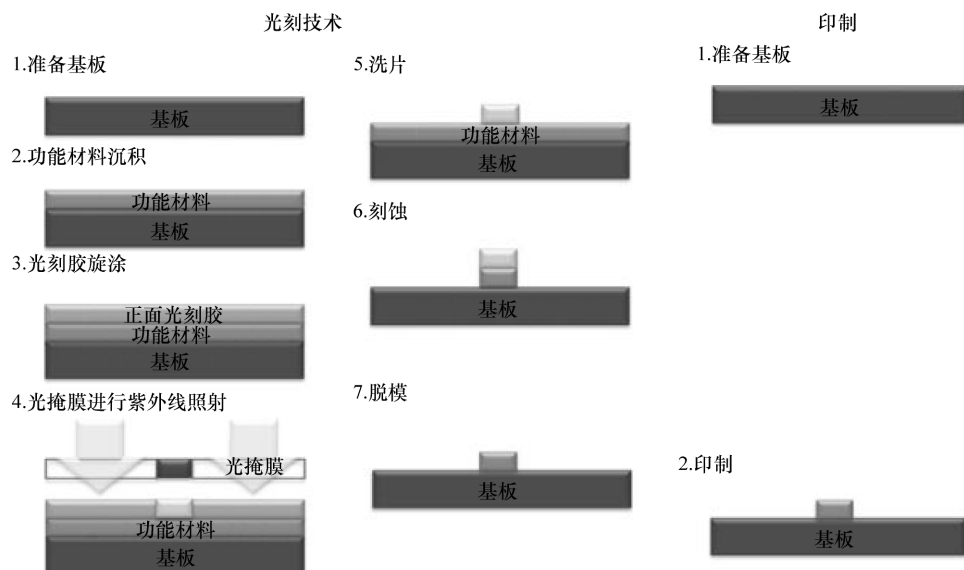


图 13.1 光刻技术和印制技术的比较

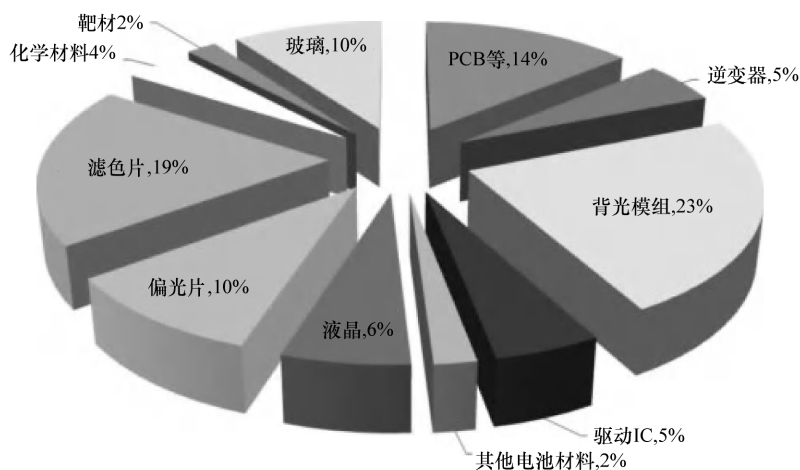


图 13.2 32in 高清（HD）TFT LCD 电视^[1]和印制电路板（PCB）的材料成本结构

滤色器是 TFT LCD 的主要组成部分，它可以从背光单元中将红、绿、蓝三原色转化成白光，如图 13.3 所示^[2]。在背光单元中，这束光从一个冷阴极荧光灯（CCFL）或一个发光二极管（LED）中发出，然后通过扩散片使强度均匀，

再通过棱镜片校准和加强，接着通过第一偏光器。取向层的角操控着液晶的对齐方向，它们之间被垫片隔开。在光通过由红、绿、蓝颜色的亚像素组成的滤色器后，再通过第二偏光器，只有被液晶扭转的光才能通过。

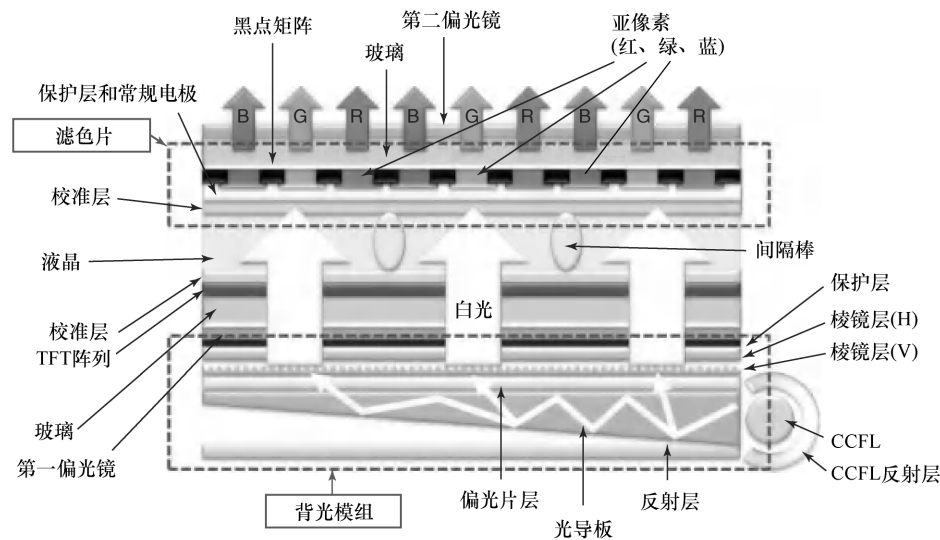
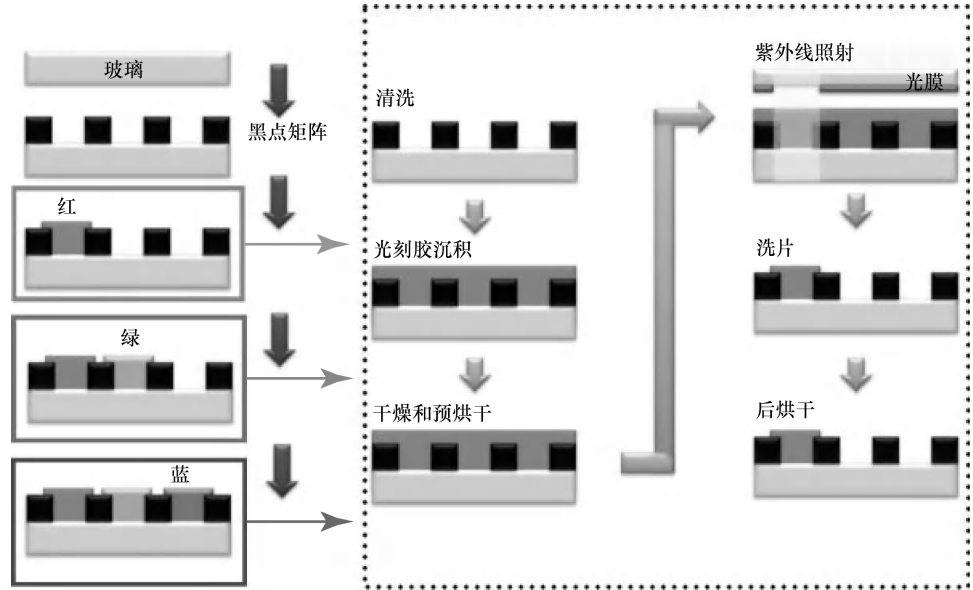


图 13.3 TFT LCD 的结构

光刻技术的传统滤色器制造步骤显示在图 13.4 中^[2]，每种光都由七个重复



a)

图 13.4 光刻（a）和印制（b）中滤色器的制造步骤

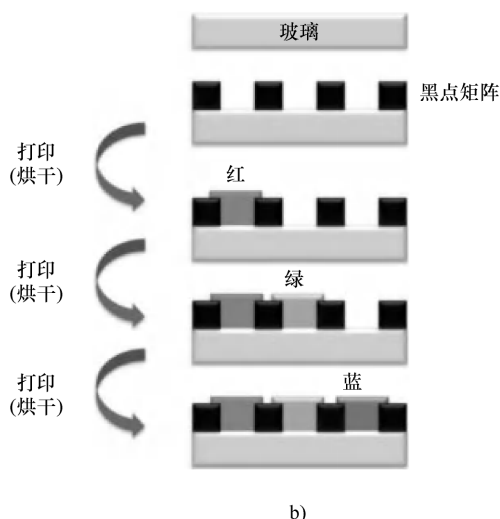


图 13.4 光刻 (a) 和印制 (b) 中滤色器的制造步骤 (续)

的步骤形成，即清洗、沉积、干燥、预退火、紫外线照射、洗片和后烘干。另一方面，印制技术有更简单的制造技术，每种颜色由两个重复的步骤形成，即印制和干燥。将制造步骤的全部数量计算在内，光刻技术需要 21 步而印制技术需要 6 步。除了大大简化制造步骤外，在印制技术中用来形成每种颜色的材料也被大大减少，只需将颜料墨水安置在需要的地方。根据粗略计算，在理想情况下将有大约 70% 的颜料墨水被节省下来，其他例如显像剂、清洗和漂洗的纯净水、光掩膜等材料在滤色器制造中都是不需要的。应该指出的是，印制技术的使用还需要较少的设备空间，这有助于运行设备的成本降低。

13.3 打印技术的比较

13.2 节描述了在 TFT LCD 的滤色器的制造上，打印技术相对于传统的光刻技术的一些优势。近年来被显示器产业所考虑的各种打印技术接下来将做简单地介绍并讨论它们的优缺点。

丝网印制是一种古老的印制技术，已经在显示器行业使用了很长时间，尤其是在等离子显示板 (PDP) 上。由网格和乳液组成的丝网印制印膏分散在屏幕上，然后用刮板通过有图案的开口被转移，如图 13.5 所示。丝网印制用于制造 TFT LCD 的滤色器^[3]和有机发光设备^[4]。然而，由于丝网印制用印膏的流变学特征^[5]，因此比较适合厚膜结构。为了保持放置在基板上的印膏的形状，丝网印制用印膏一般都要表现出具有确定屈服应力的宾厄姆 Bingham 塑性行为，就像

牙膏一样。这使得丝网印制很难用于薄膜过程。如果颜色亚像素的厚度达到一定程度之上，超出了保护涂层的平坦化能力，取向膜和逆电流器的形成等后续过程将有小的范围，这将导致通过液晶的光发生不均匀的双折射。

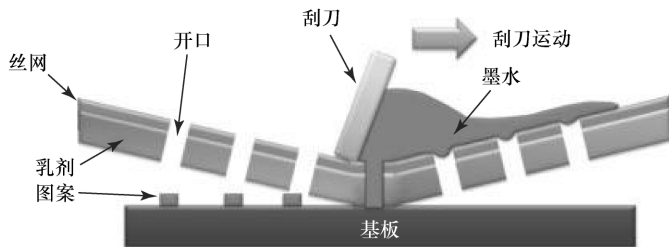


图 13.5 丝网印制的示意图

此外，由于刮刀接触、运动改变临界尺寸和样品的位置精度，将使格板变形。因此，这可能不适合不仅需要高的分辨率而且需要好的厚度均匀性和定位精度的图案工作。

滚印已经用于图形艺术和媒体行业，它利用一个卷成圆筒的浮雕图案版。如果墨水从隆起区的顶部转到基板上，那么被归类为“柔版印制”和“凸版印制”，如图 13.6a 所示。虽然柔版印制的保形性可能适合高分辨率下的非均匀基板，但是它有一个弹性橡胶凸版，因此软浮雕板变形一般限制了它的打印分辨率^[6]。另一方面，如果墨水从雕刻区转到基板上，就被称为“凹版印制”，如图 13.6b 所示^[7,8]。一般而言，浮雕板由硬质材料制成，反基板则必须是软质材料。否则，因为为了良好的墨水转移而要不停地保持彼此接触必须施加压力，因此无论是浮雕板还是反基板将可能被破坏。为了避免对如玻璃等硬质基板造成的不必要的破坏，凹版胶印在凹版滚筒和基板之间加入了毛毡滚筒，如图 13.6c 所示。然而，墨水从浮雕板的雕刻区转移到毛毡滚筒是不确定的，因此设计了反向胶印，如图 13.6d 所示^[9,10]。反向胶印开始在毛毡滚筒上有墨水地均匀涂层，然后将墨水转移到图案浮雕形成的铅板上。因为毛毡滚筒上不必要的墨水转移到铅板上的凸起区，留下来的墨水形成正面图像，随后转移到基板上。

不像传统的凹版胶印，反向胶印热印制质量与光刻形成的图案相比，可以通过一个 15in 的 TFT LCD 控制板展示^[11]。尽管反向胶印取得了巨大成功，但毛毡滚筒的使用有几个缺点。当印制开始后，印制线宽趋于增加^[12]。墨水溶剂被吸收到毛毡滚筒中，因此毛毡滚筒的物理性能如硬度、表面能发生变化，溶剂吸收能力导致线宽发生变化。为了避免这个问题，毛毡滚筒在印制一定次数之后用新的替换掉，或者必须定期干燥。然而，这些补救措施增加了反向胶印的运行成

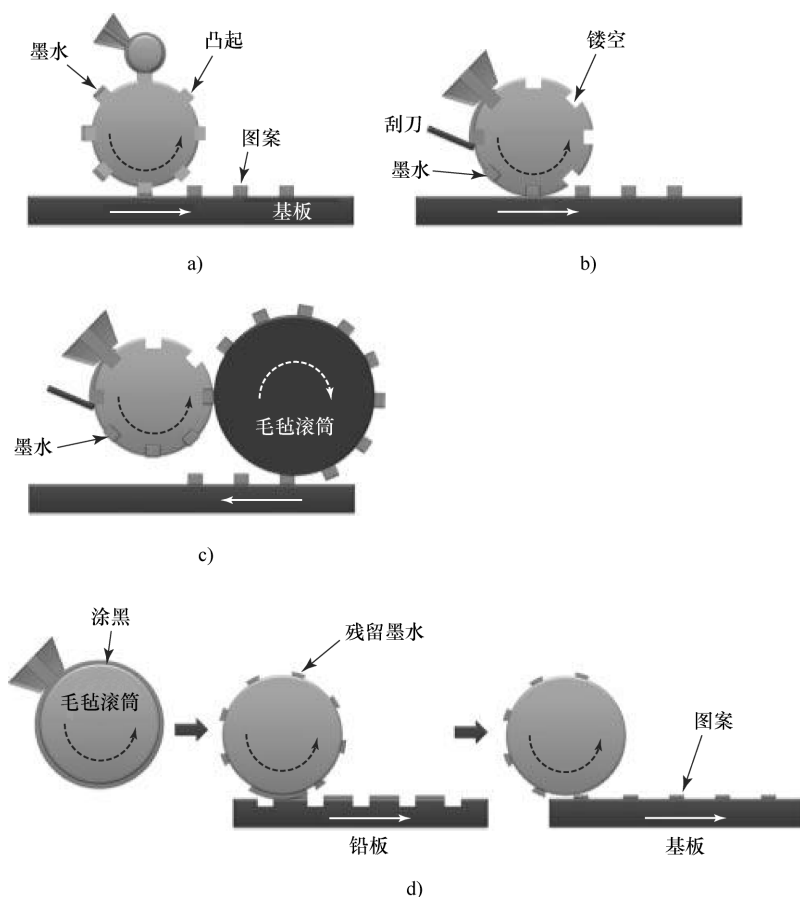


图 13.6 滚印类型示意图

a) 柔版印制 b) 凹版印制 c) 凹版胶印 d) 反向胶印

本。用软质毛毡滚筒则降低了位置精度。反向胶印的关键问题是维持昂贵铅板的清洁。如果有分散纳米颗粒的墨水如颜料被使用，然后铅板上的雕刻区域可能会被这些颗粒污染。在每次印制运行之后，使用的铅板需要被清洗，可能还需要一些备用的铅板和铅板循环清洗的专用设备。不管上面提到的所有问题，相比其他的印制技术，墨水的使用也不占优势。大多数墨水保留在铅板的凸起区，必须被冲走。就滤色器的情况来说，每种染料墨水接近 70% 将被浪费。对于更精细的图案工作，例如 TFT 阵列的金属电极，所需线宽为 $10\mu\text{m}$ ，大约 90% 昂贵的银纳米颗粒墨水将被浪费。

另一种好的图案方法多年来一直被用于激光转换。如图 13.7 所示，墨水涂在施主膜上，然后叠在基板上，再然后进行激光成像。激光诱导热选择性地

水涂在基板上的施主膜上，在激光诱导施主膜被剥离之后图案形成^[13,14]。这种激光诱导转换利用了激光的高分辨率，并且成功地显示了制造有机电子器件^[15]、活性矩阵有机发光二极管（AMOLED）显示器^[16-18]和等离子显示板的荧光体图案^[19]的能力，施主膜必须仔细规划平衡施主层和基板之间的凝聚力和粘附力。此外，附着的有机材料必须承受激光诱导热脉冲。本质上，激光转换对激光能量以及施主膜和基板表面能量状态的波动是敏感的。虽然在施主膜循环使用的理想情况下，滤色器制造上材料的使用能达到 67% 或更多，但是这通常不会导致材料成本的降低。

最后的印制技术被认为是我们都很熟悉的喷墨打印。基本上，因为可靠性问题，滤色器在制造上，喷墨打印采用了一个压电按需（DOD）喷墨打印头。

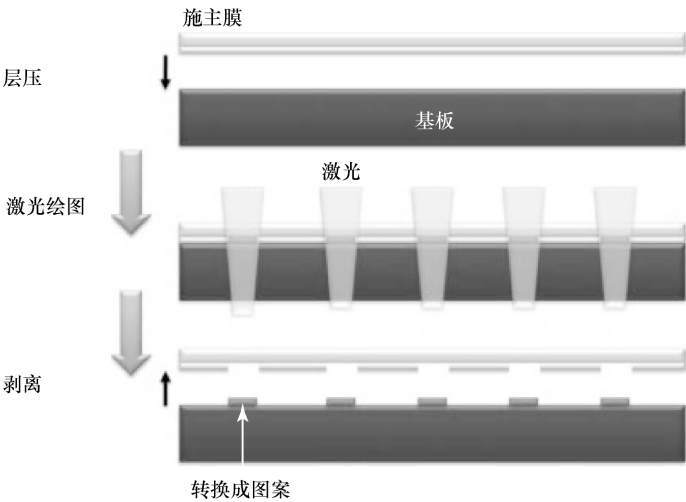


图 13.7 激光转换示意图

和热喷墨打印头相比，在溶液选择上压电按需喷墨打印头有更少的限制，尤其是那些低压和高沸点的溶液。由于循环和高温泡沫的生成，分解物堆积在加热器上，免于沉积。虽然实际上一次只能用一种颜色绘图，但理论上喷墨打印能同时绘制三原色的图案，如图 13.8 所示。这是由于喷墨打印的固有性质，不需要和基板接触就能形成图案。其他印制技术基于和基板直接接触，而且不能同时绘制超过两种颜色的图案。由于喷墨打印不需要和基板接触，也就没有污染。和其他印制技术相比，喷墨打印不需要任何间接工具，例如浮雕板、格板和施主膜。相反，它用虚拟图像数据打印。结果，这是按比例扩大印制面积以及应付滤色器生产线上不时的模型变化的最简单方法。

到目前为止，各种印制技术都介绍了，也讨论了它们的利弊，都总结在表 13.1 里了。在其他印制技术之中，喷墨打印由于处理大面积基板的独特能力和

模型改变导致的额外时间少而被认为是最有前景的一个。在 13.4 节，将通过过程模拟获得压电 DOD 喷墨打印头和材料的要求，将会更加详细地通过实际观点来介绍。

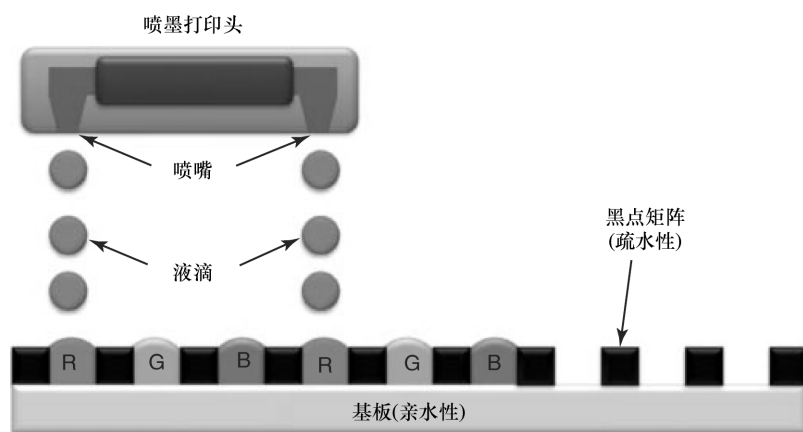


图 13.8 喷墨打印滤色器制造的示意图

表 13.1 各种印制技术的比较

	黏度 ^[20] / (Pa s)	分辨率 ^[21] / μm	厚度 ^[21] / μm	放大
丝网印制	0.5 ~ 50	100	3 ~ 15	差
柔版印制	0.05 ~ 0.5	40	0.8 ~ 2.5	差
凸版胶印	0.05 ~ 0.2	15	0.8 ~ 8	差
反向胶印	—	10 ^[22]	—	差
激光转换	不适用	20 ^[15]	—	好
喷墨打印	0.001 ~ 0.003	50	0.3 ~ 20	最好

13.4 液滴体积改变的印制带

一个喷墨打印头或多个喷墨打印头中穿过喷嘴的液滴体积变化影响颜色均匀性^[23]。如果更多液滴体积是放置在一个像素中，这个亚像素与相邻亚像素相比会出现一个密集的颜色。这实际上是热颜色认知问题，这决定了对颜色变化的可接受的容错度，也就是对液滴体积变化的可接受的容错度。同步穿过喷嘴的液滴体积的传统方法主要是使用视觉系统，如图 13.9 所示。直接方法是用检测到的液滴边缘来计算它们的体积或者液滴面积与其他液滴进行比较。另一种方法是同步穿过喷嘴的液滴体积。第三种方法是测量在基板上沉积的液滴的表面轮廓，用

激光共聚焦显微镜、白光干涉仪等仪器可获得它们的体积。

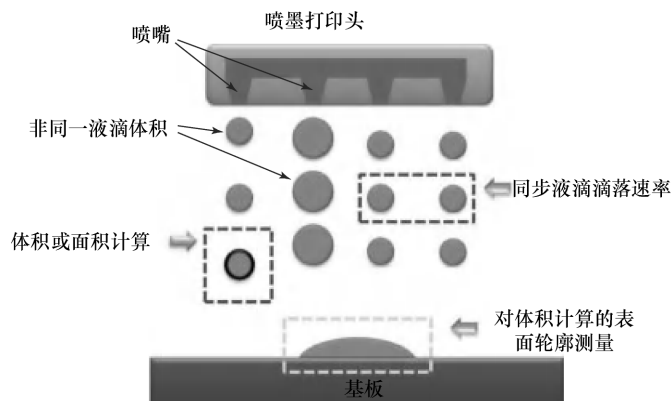


图 13.9 不同液滴体积的校准方法

通常，液滴体积是用 CCD 相机和 LED 闪光灯获取的（见图 13.10），其中 LED 脉冲与喷射触发信号同步。LED 通常的脉冲时间是几微秒，因此在如此短的时间内不足的光落在 CCD 传感器上。另一方面，CCD 通常的快门速度是几十毫秒。实际上，液滴在几到几十千赫下喷出的一幅冰冻图像是来自几十到几百个图像的叠加。重叠补充了光的不足，但是每个喷出液滴的细微差别影响了全部图像的质量。结果，因为捕获的液滴的多幅图的叠加，液滴的边缘模糊。如图 13.10f 所示。图像污点的另一个来源是液滴的动力。当一个液滴喷出喷嘴，它的速度是几到十几米每秒。因为 LED 通常脉冲时间是几微秒，在 LED 闪光期间液滴移动几到几十微米。

LED 闪光灯的光强也影响了液滴的尺寸测量。如图 13.11 所示，虽然使用同样的注射条件，但随着 LED 闪光灯光强的改变测量的液滴尺寸不同。在使液滴体积标准化上最关键的不确定性问题是长度测量发现异常液滴体积。如果假设颜色改变可接受的限度是 $\pm 2\%$ 且液滴直径为 $35\mu\text{m}$ ，然后可接受的液滴直径范围为 $34.8 \sim 35.2\mu\text{m}$ ，这意味着长度测量需要检测超出 $\pm 2\%$ 的液滴体积，这几乎比得上紫外线波长，即 $232 \sim 235\text{nm}$ ，这远远超出了视觉系统的最好为几微米实际上为几十微米的光学分辨率极限。在这种情况下，表面形貌测量使用共焦的激光扫描显微镜或者白光干涉仪可能在计算基板上固着液滴的体积上是个更好的选择。然而，虽然垂直分辨率是几十纳米高，但是值得注意的是横向分辨率是和 CCD 基础视觉系统一样差。此外，在陡峭边缘表面轮廓测量是不准确的，而且测量速度比较缓慢。

上面提到的所有不确定性的来源使得当前基于视觉系统检测和校准喷出喷嘴的液滴体积不准确，以至于要匹配它们。因此，使用固有的更好的体积一致性的

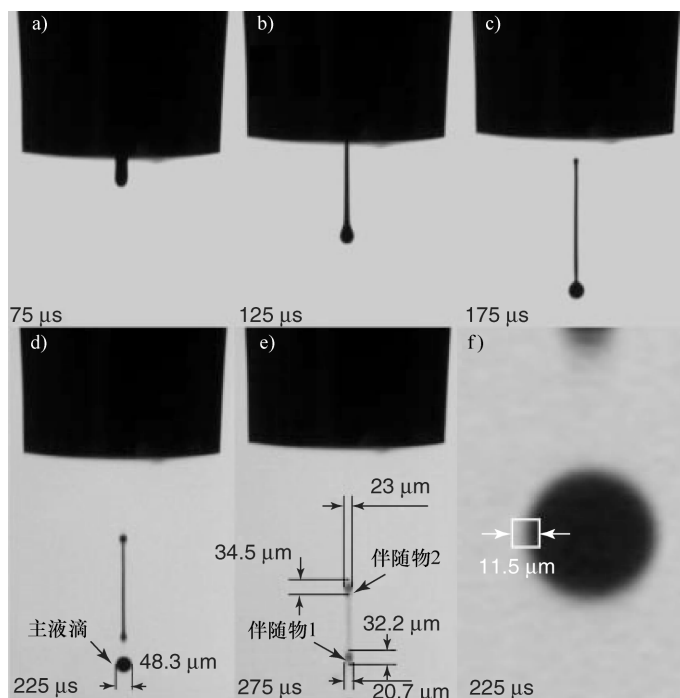


图 13.10 CCD 照相机的视觉捕获图像

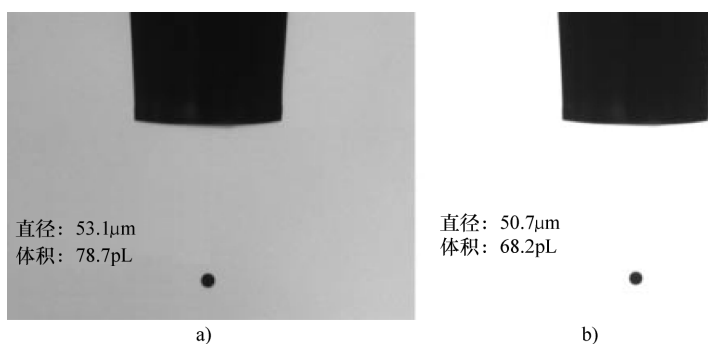


图 13.11 LED 闪光灯光强度对检测液体体积的影响

喷墨打印头是关键性的。此外，喷嘴直径的减小需要将喷出的液滴置于一个小的亚像素中，对于飞利浦公司 polyLED 的小尺寸聚合物发光二极管（PLED）显示器，宽度和长度分别为 $45\mu\text{m}$ 和 $120\mu\text{m}$ ^[24]。为了在有足够间隙的小亚像素中沉积液滴，液滴的尺寸应该小于或等于 $27\mu\text{m}$ 。结果，近年来，喷墨打印头制造上试图去改善喷墨打印头的质量，当前的硅微机电系统（MEMS）被使用在喷墨打

印头的制造上^[25]。随着制造工具的改善，喷嘴直径变得更小，如图 13.12 所示^[26]。

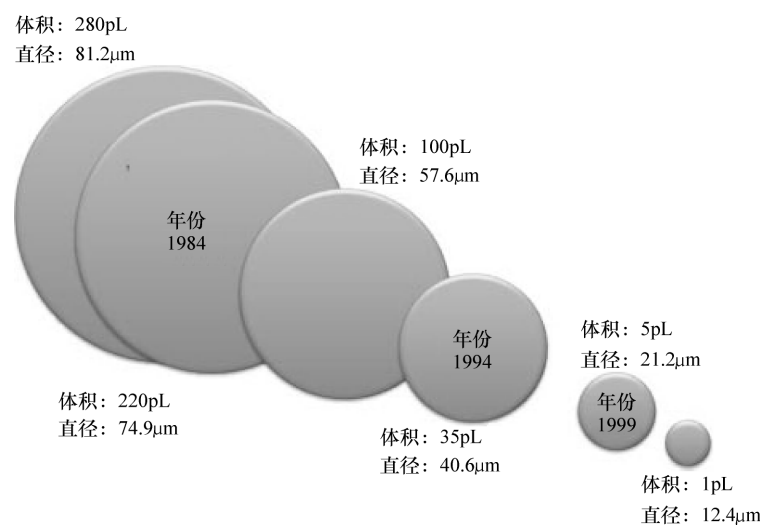


图 13.12 液滴尺寸和体积的下降趋势

在大面积 TFT LCD 滤色器的制造上，以前对喷嘴直径减少的需求需要被改变。甚至对最小的 32in 屏幕，TFT LCD 的亚像素尺寸是大到足够忽视液滴的位置误差，如图 13.13 所示。如果喷出喷嘴的液滴体积较小，那么就需要更多的液滴来填满亚像素。如果印制速度是相同的，那么对更小的喷嘴来说在同样的印制

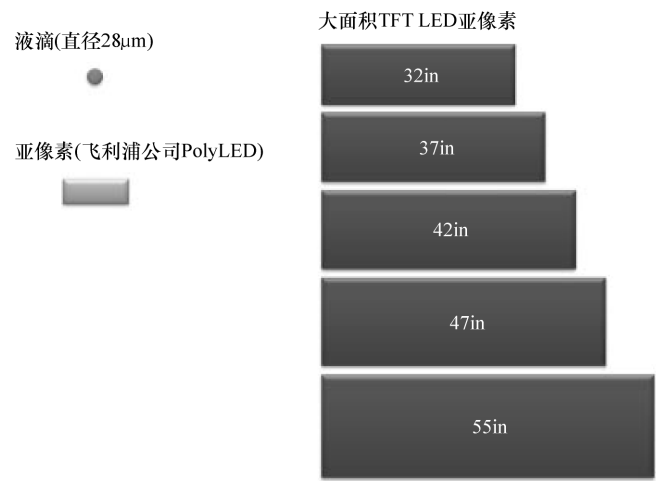


图 13.13 不同尺寸屏幕的亚像素尺寸比较

长度下必须喷出更多的液滴，这就意味着喷射频率增加。随着喷射频率的增加，复杂的声学共振和反共振行为出现^[27,28]，这可能会使喷墨打印更难。而且，更小喷嘴的喷墨打印头的成本更高，它的维护也更难。

因此，在 TFT LCD 滤色器的制造上，体积浓度、生产率、成本和维护等方面发展有更小喷嘴的喷墨打印头是否是个更好的选择，这需要重新评估。因为没有方法制造具有给定公差 of 的喷嘴，所以在 $0.25\mu\text{m}$ 增量下范围涵盖 $-2 \sim 2\mu\text{m}$ ，用喷嘴直径为 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{m}$ 的 MicroFab 喷墨打印头（MicroFab Technologies 公司，普莱诺，德克萨斯州，美国）进行了数值模拟^[23]。操作条件是上升和下降时间为 $3\mu\text{s}$ ，停顿时间为 $15\mu\text{s}$ ，驱动电压为 30V ，喷射频率为 2kHz 。用作数值模拟的墨水的乙二醇的物理性能有表面张力为 50mN/m ，动态黏度为 20mPa ，密度为 1113kg/m^3 ，在室温下声速为 1680m/s 。

如图 13.14 所示，随着喷嘴直径增加，喷嘴对液滴体积变化的公差趋向于降低。另一方面，随着喷嘴直径增加，液滴速度变化趋向于增加。这意味着如果有大的喷嘴直径，在液滴体积上的任何异常都更容易被检测到。这些结果表明，以前的用有小喷嘴的喷墨打印头制造大面积 TFT LCD 滤色器的方法需要重新考虑。应当扩大喷嘴直径而不是减小喷嘴直径，因为在液体体积上大的喷嘴直径有更好的一致性，并且速度测量能更好地检测到异常液滴。这样的喷墨打印头不仅更便宜，而且更容易维护且具有更长的寿命。

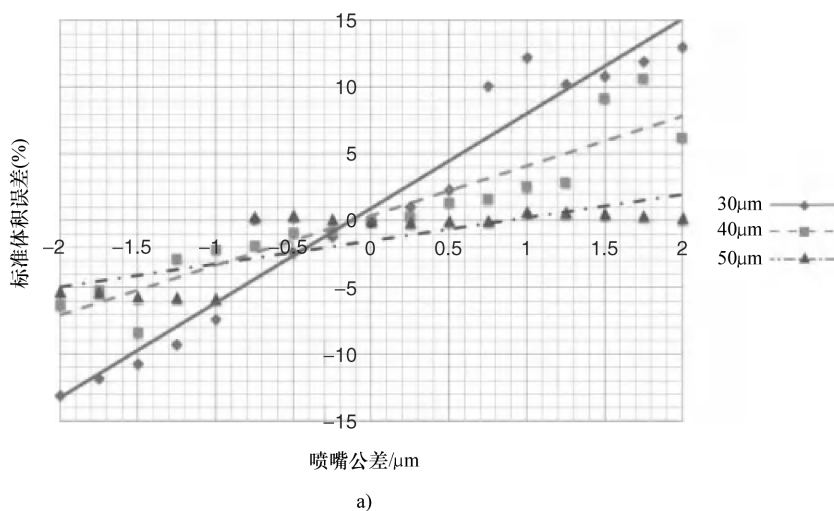


图 13.14 喷嘴公差的归一化误差
a) 液滴体积

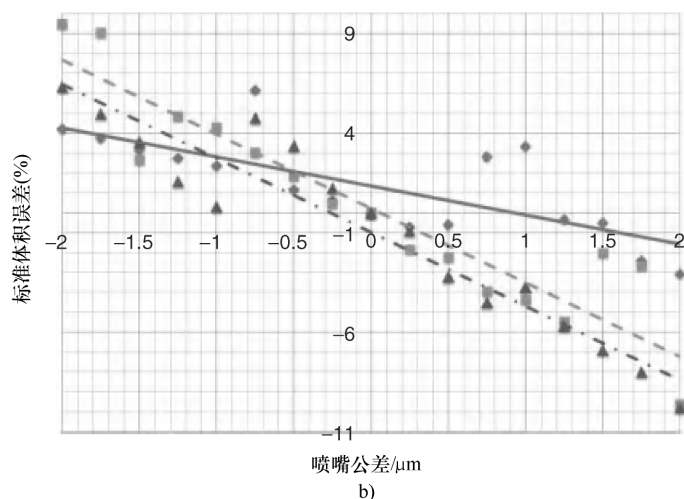


图 13.14 喷嘴公差的归一化误差 (续)

b) 液滴速度

13.5 亚像素填充表面设计能量条件

一旦液滴喷出喷嘴，它们需要填满亚像素，如图 13.15a 所示。如果紧靠黑点矩阵 (BM) 的颜料墨水的接触角 θ_{BM} 不够大，颜料墨水将穿过 BM 侵入到相邻的亚像素中，如图 13.15b 所示。如果紧靠玻璃的颜料墨水的接触角 θ_{glass} 不够小，颜料墨水将不会完全填满亚像素，如图 13.15c 所示。因此，根本问题是紧靠 BM 和玻璃的颜料墨水的接触角应该为多少。

一般而言，所需的紧靠 BM 和玻璃的颜料墨水的接触角分别高于 80° 或低于 10° [29]。然而，如果紧靠 BM 的颜料墨水的接触角过高，随后的涂装过程例如图 13.3 中的覆盖层若没有任何条件表面处理如等离子灰化或 UV/O_3 表面处理将出现问题。另一个和疏水性化合物的使用相关的问题是疏水性化合物在亲水区的热诱导表面扩散，将可能使亲水区进入疏水区，因此导致颜料墨水在亚像素中不完全填充。结果，构造颜料墨水和 BM 的化学家和负责 TFT LCD 滤色器生产线质量控制的工艺工程师应该知道颜料墨水需要的接触角。

计算紧靠 BM 和玻璃的颜料墨水需要的接触角的最主流方法是计算流体动力学 (CFD) [30,31]。CFD 计算流体的速度和压力范围，预测流体的运动和形状。然而，中间流体行为如液滴的散布和反冲的计算对决定紧靠 BM 和玻璃的颜料墨水所需的接触角几乎没有影响，如图 13.16a 所示。决定紧靠 BM 的颜料墨水所需接触角最关心的是在亚像素中颜料墨水的最终状态，即在给定的接触角 θ_{BM} 和 θ_{glass} 下，颜料墨水是否填满亚像素区域而没有溢出和未充满，如图 13.16b 所示。

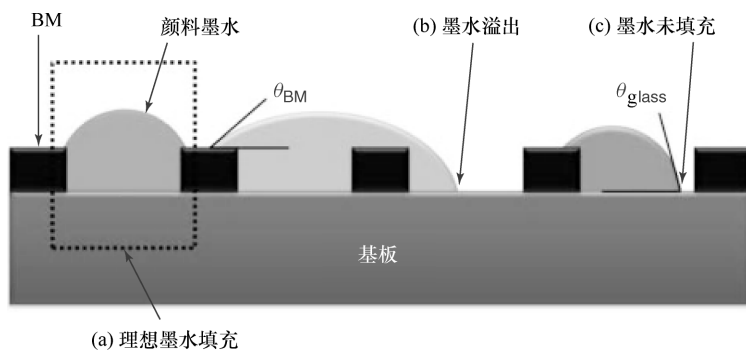


图 13.15 用墨水填充亚像素

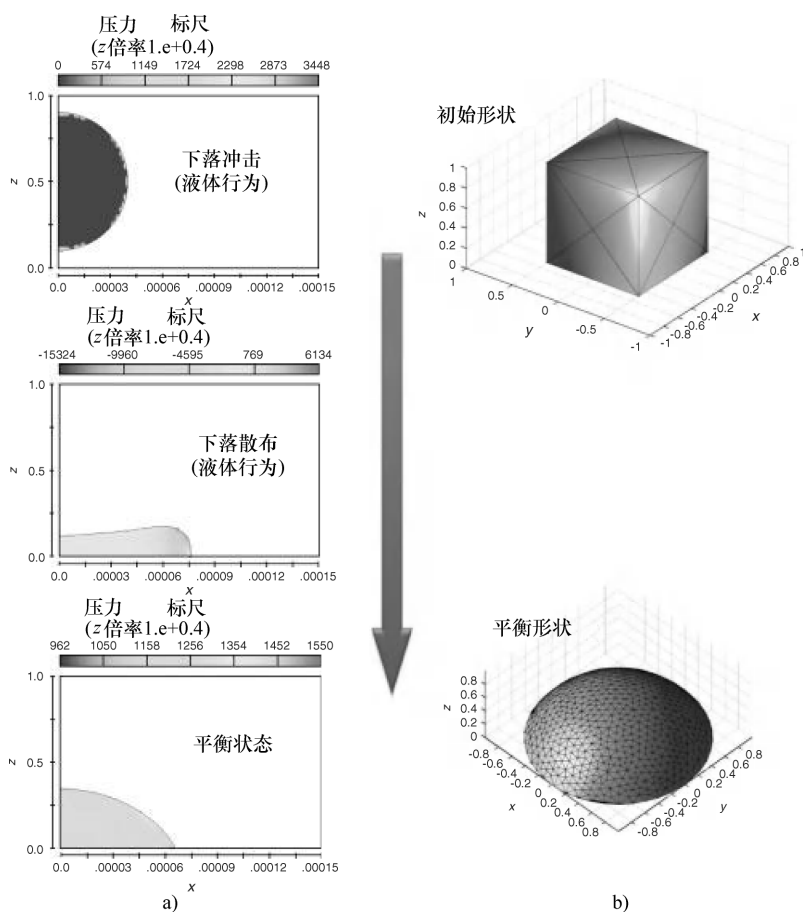


图 13.16 数值方法的比较

a) CFD b) 表面演化器

另一个问题是计算区域的尺寸，特别是网格单元大小。BM 的厚度仅仅是几微米，但是亚像素在长度和宽度上的尺度是几百微米。如果墨水沿着 BM 和玻璃之间的边的传播细节被考虑在内，然后局部细化的单元沿着边界出现，这种单元大小的不规则性可能会影响数值解的收敛性。另一方面，如果在空间分布上这些单元的大小是均匀的，所需的单元数量是巨大的，这种方法计算起来太过昂贵，如图 13.17 所示。从 CFD 中得出的用 200000 单元为亚像素做仿真模拟的结果是 $143 \sim 466 \mu\text{m}$ ，没有显示出比表面演化器（Surface Evolver）得到的具有更好的分辨率，表面演化器的单元大小大约是 $3.5 \mu\text{m}$ ，比亚像素最小特征尺寸即 BM 的厚度的 3.5 倍还大。如果单元大小调整为 BM 厚度的 $1/3$ ，则统一的单元的数量达到大约 3.16 亿。

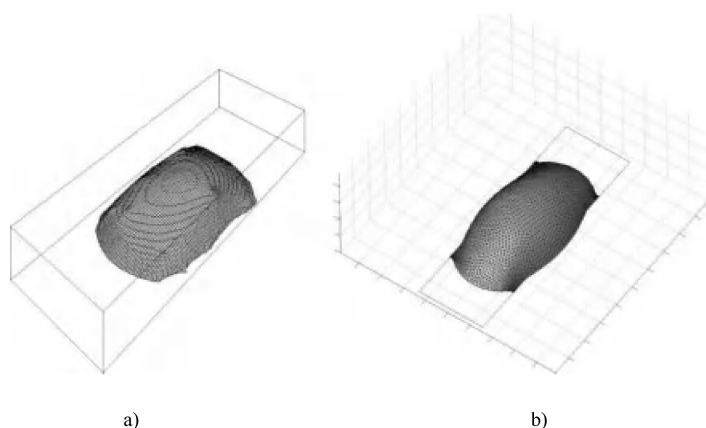


图 13.17 数值模拟结果的比较

a) CFD b) 表面演化器

假使在 CFD 计算域中单元的数量和尺寸大约为 100000 和 $6 \mu\text{m}$ ，这超过了亚像素最小特征尺寸的 6 倍，即 BM 的厚度，表面演化器和传统的 CFD 相比 CPU 占用时间少于 10%。如果单元尺寸减小而维持单元尺寸均匀，传统的 CFD 需要的 CPU 占用时间将显著增加。然而，表面演化器有调整单元尺寸的能力，单元尺寸大小不均匀不会影响计算结果。因此表面演化器的 CPU 占用时间和计算域不是成比例的。从这个意义上讲，在墨水规划前紧靠 BM 和玻璃的颜料墨水的接触角的各种数值测试上，表面演化器相比计算亚像素中液体平衡态的传统 CFD 的优势是明显的。表 13.2 列出了各种 TFT LCD 屏幕的亚像素尺寸。

第一步，模拟在亚像素中最小接触角对颜料墨水的限制，如图 13.18 所示，TFT LCD 屏幕的尺寸是在 $42 \sim 65 \text{in}$ ，颜料墨水的固体含量的体积是 $5\% \sim 10\%$ 。颜料墨水的固体含量用体积表示，然后干燥颜料膜的平均厚度能够被近似计算。

如果干燥颜料膜的平均厚度需要与 BM 厚度相同, 例如 $1\mu\text{m}$, 以减少 BM 与亚像素区域之间的厚度差, 那么颜料墨水被储存在亚像素中的最初体积能够被近似计算, 如图 13.18 所示。随着表面演化计算的继续进行, 表面单元的数量和尺寸演化以及颜料墨水的最终形状被计算。在这一点上, 通过使紧靠玻璃的颜料墨水的接触角等于零, 颜料墨水能完全填满亚像素。然而, 紧靠 BM 的颜料墨水的接触角的变化范围为 $30^\circ \sim 70^\circ$, 如图 13.19 所示。如果最大溢出距离超出了 BM 宽度的一半, 因为颜料墨水可以侵入到相邻的亚像素中, 因此可以假设紧靠 BM 的颜料墨水的接触角不是足够大。在这方面, 墨水化学家需要重新构造颜料墨水或者安置通过混合可能的疏水化合物而具有更高疏水特点的 BM。

表 13.2 各种 TFT LCD 屏幕的亚像素尺寸

屏幕尺寸/in	BM 宽度 $x/\mu\text{m}$	亚像素 $\gamma/\mu\text{m}$	
32	14	109	355
42	19	143	466
52	23	177	576
65	29	221	721

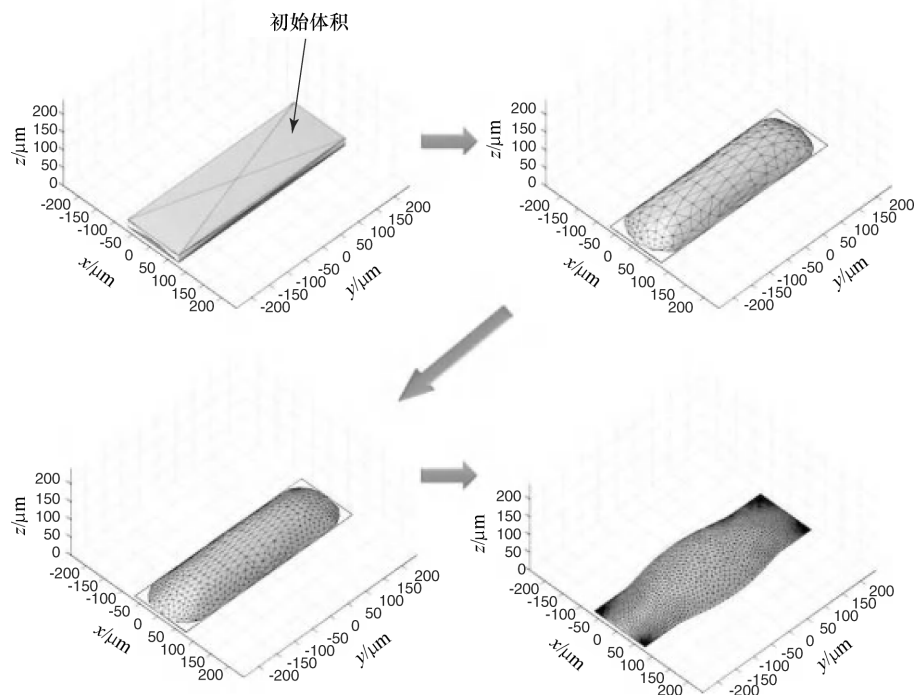


图 13.18 位于亚像素中的液滴的表面演化

最大溢出距离随固体含量和颜料墨水接触角的变化如图 13.20 所示。当 TFT LCD 屏幕的尺寸减小, 紧靠 BM 的固体含量体积分数为 5% 的颜料墨水所需的接触角变得更大是值得注意的。如果在 TFT LCD 屏幕生产线上模型改变被考虑在内, 紧靠 BM 的颜料墨水的接触角必须满足常见的 32 ~ 65in 屏幕, 因此需要达到 60°。紧靠 BM 的颜料墨水的大接触角可以通过颜料墨水或 BM 的重改以及加入如 CF_4 等离子体等表面处理过程来实现。然而, 因为表面修正可能会影响后期处理的可加工性, 因此应该被仔细评估。例如颜料墨水的后烘干过程可能会使疏水化合物扩散到亲水亚像素区, 因此在相邻亚像素中没有足够润湿可能会发生在有其他颜料墨水的下个印制阶段。BM 上加入疏水特征也可能导致 OC 过程失败, 如图 13.3 所示。

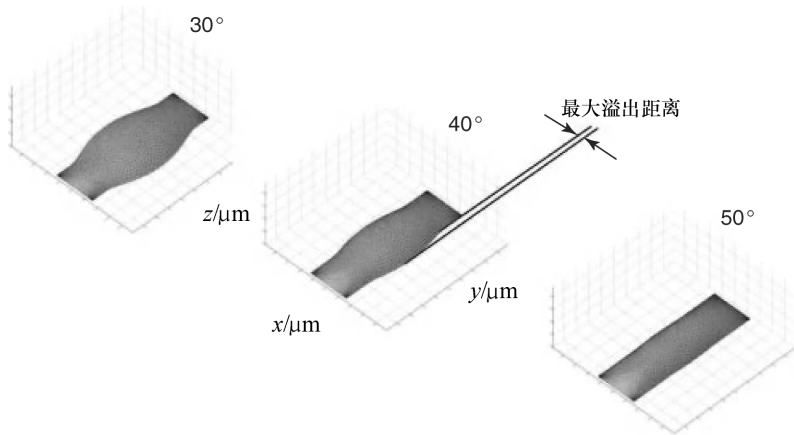


图 13.19 BM 上的墨水溢出依赖于接触角

另一方面, 随着颜料墨水中的固体含量增加, 紧靠 BM 的颜料墨水所需的接触角减小。因为所需颜料墨水的体积需要满足特定的干燥颜料膜厚度的减少, 颜料墨水在亚像素中的限制有更大的限度。因此, 得出的中间结论是有更高固体含量的颜料墨水对于亚像素的限制问题是可取的。

第二步, 另一组进行模拟检查在紧靠 BM 的各种接触角的颜料墨水填充下的亚像素的可加工性, 将其绘在图 13.21 中。紧靠 BM 的颜料墨水的接触角根据第一步的模拟结果调到 60°。颜料墨水应该完全覆盖亚像素的整个区域, 没有任何间隙, 颜料墨水填充表面区域到亚像素区域的比表面积是由紧靠玻璃的颜料墨水的接触角从 5°到 45°改变计算而来的。

在图 13.21a 中, 32in 的 TFT LCD 屏幕的接触角在低于 40°时比表面积超过了 100%, 但是这是由于颜料墨水轻微隆起, 如图 4.18 和图 4.19 所示[⊖]。值得

⊖ 此处原书有误, 书中并无图 4.18 和图 4.19。——译者注

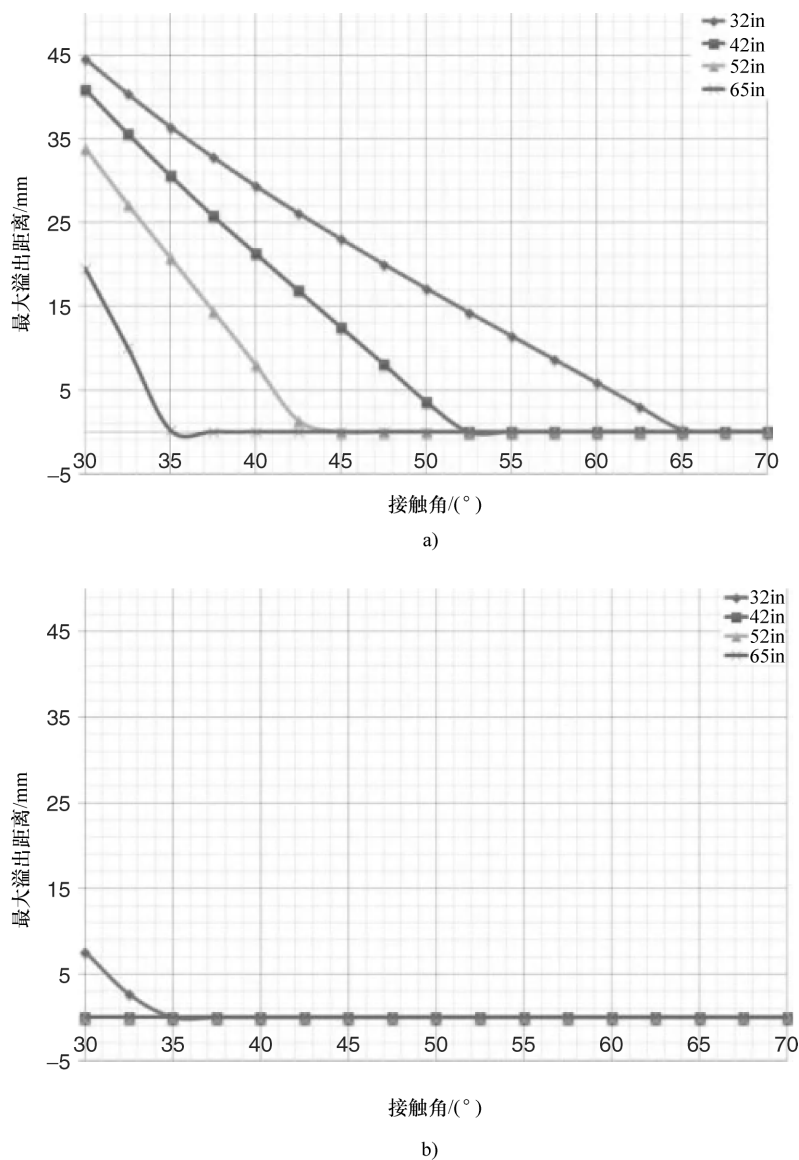


图 13.20 紧靠 BM 的颜料墨水在各种接触角下最大溢出距离的仿真结果
a) 体积分数为 5% b) 体积分数为 10%

注意的是，固体含量体积分数占 5% 的比表面积突然下降，尤其是在屏幕尺寸为 32in 和 42in 时。这是由于亚像素中的颜料墨水的亚稳性，如图 13.22 所示^[32,33]。

假设紧靠玻璃的颜料墨水的接触角 θ_{glass} 低到足够填满亚像素的整个区域，

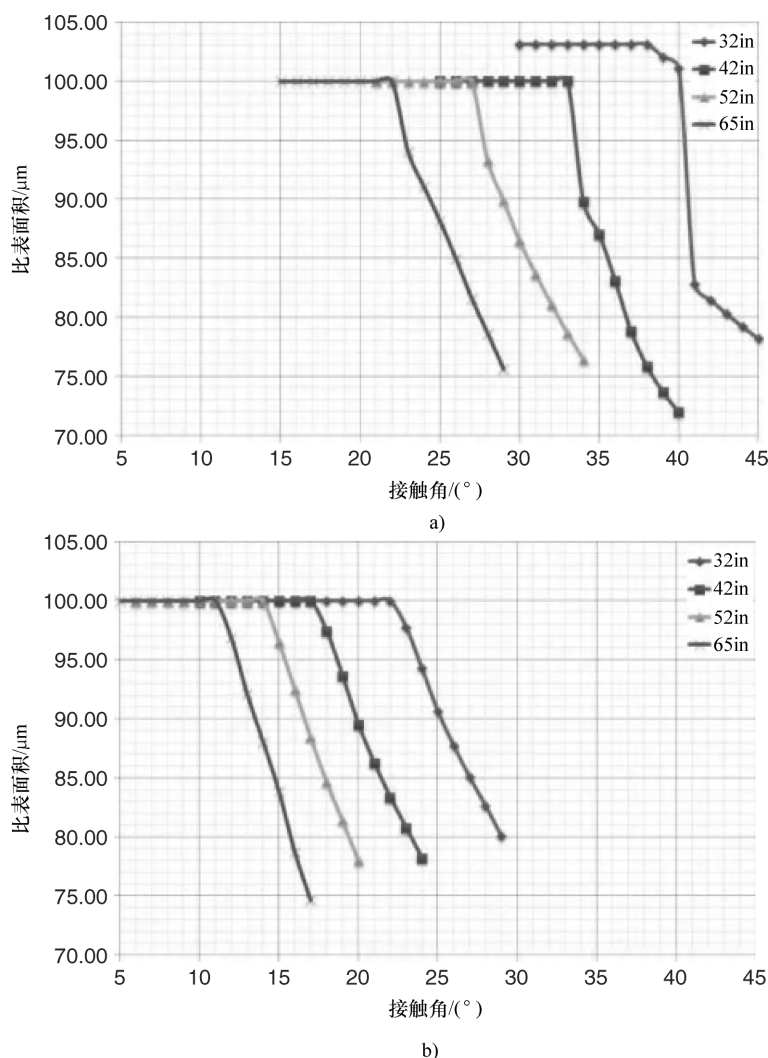


图 13.21 紧靠玻璃的颜料墨水在各种接触角下填充亚像素的仿真结果

a) 体积分数为 5% b) 体积分数为 10%

紧靠 BM 的颜料墨水的接触角 θ_{BM} 高到足够限制亚像素中的颜料墨水。因此，亚像素中颜料墨水的初始面可能会沿着 C 形成，如图 13.22a 所示。然而，这种状态可能不满足 θ_{BM} ，因此颜料墨水的表面将呈现另外两种状态 A 和 B，它们都满足 θ_{BM} 。然而，从状态 C 变到状态 B 在物理上是不可能的，除非因为干燥或颜料墨水从附近的亚像素中溢出使得颜料墨水的体积减小，这违背了紧靠 BM 的颜料墨水的接触角高到足够限制亚像素中的颜料墨水的假设。因此，在图 13.22a 中记为 b 的流体运动是不可能发生的。只要紧靠玻璃的颜料墨水的接触角足够小，颜料墨水就能润湿整个亚像素并维持在状态 C，这个状态被称为“亚稳态”。另一方面，从状态 C

转变为状态 A 在物理上是可能的，只要通过接触线的衰退颜料墨水的体积维持不变即可。当紧靠玻璃的颜料墨水的接触角不是足够小时，记为 a 的流体运动就可以发生。如果紧靠玻璃的颜料墨水的接触角不是足够低，在亚像素有一些没有被颜料墨水填满的区域，颜料墨水突然后退，然后达到状态 A，如图 13.22c 所示。

颜料墨水中固体含量越高，紧靠玻璃的颜料所需的接触角越小，如图 3.21 所示。如果颜料墨水中的固体含量体积分数达到 5%，然后对所有的 TFT LCD 屏幕紧靠玻璃的颜料墨水所需的接触角都约为 20° 。如果颜料墨水中固体含量体积分数为 10%，然后所需的接触角变为 10° 。因为表面有如此低的接触角意味着表面能很容易被污染，因此保持紧靠玻璃的颜料墨水的接触角如此小可能是不值得的。此外，混入到 BM 中为了增加紧靠 BM 的颜料墨水的接触角的疏水化合物可能很容易侵入到有高表面能的表面，尤其是在后烘干过程中。

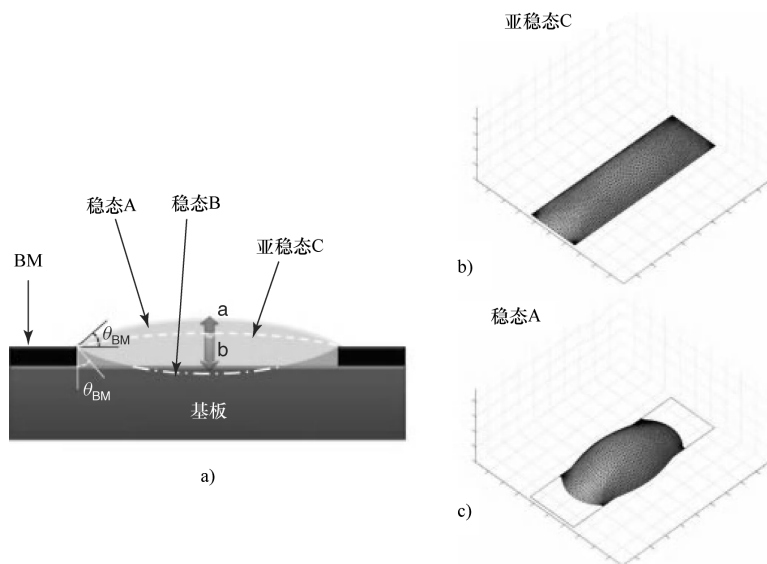


图 13.22 亚像素中颜料墨水的亚稳态

a) 沉积的颜料墨水的横截面 b) 亚稳态 C c) 稳态 A

因此，从第二步中得出的另一个中间结论是颜料墨水中的固体含量要比较低，这和第一个中间结论相悖。事实上，如固体含量和紧靠 BM 和玻璃的颜料墨水的接触角等因素都要仔细地处理，因为它们以一种均衡的关系结合在一起。

13.6 其他技术问题

虽然喷墨打印已经用于一些简单过程，如显示器产业生产线的取向膜的形成，但是许多技术问题仍然没有得到解决。例如，邻近印制面间颜料膜厚度不均匀是成问题的。这个问题还是相对来说比较容易解决的，因为知道它是由于在空气中溶剂蒸气浓度不同造成的^[34]。这个问题的解决办法是改变颜料墨水中溶剂

的组成。然而,并不是所有存在的问题的原因都是知道的。

一个更为头疼的问题是校准穿过喷嘴液滴的体积。目前,液滴体积的计算是通过比较测得的每个亚像素的颜色坐标完成的。如果测量的亚像素中的颜色坐标超出了规范,那么就要改变喷嘴的驱动电压。这种方法比基于视觉的方法更加可靠。然而,每个亚像素的颜色坐标测量逐渐影响生产时间。此外,由于弯液面压力波动和墨水性能改变等额外阻碍,标准可能会失效。在这种情况下,这项耗时的标准必须重复。因此,仍然在寻找一个更好的、更快的、更可靠的以及更简单的迅速校准液滴的方法。

显示器行业的喷墨打印中一个关键性的问题是在几百个之中时常有几个喷嘴会出现喷墨故障。这种时而喷墨故障的确切原因尚未完全了解,一个可能的猜想是喷嘴堵塞由于未经过滤的污染物或碎片积聚在喷墨打印头的通道内部。在这种情况下,阻碍的喷头可能会在印制过程中被标记和去除。然而,在某种意义上,零星的喷嘴故障不同于正常的喷嘴故障,因为问题喷嘴是随机的。为了更好地确保生产可靠性,可能需要使用统计学的方法,在喷墨打印上还需要研究者们继续努力。

13.7 小结

本章已经讨论了喷墨打印用于 TFT LCD 滤色器制造上的喷射和润湿问题。此外,其他的一些显示其产业中喷墨打印的技术问题也被简单地介绍了。虽然喷墨打印在图形艺术行业有了很长的历史并且更多的科学研究已经展开,但仍然有很多等待被解决的问题。一些仍然未被解决的是喷墨打印本身的固有问题。然而,其他的辅助技术可能会解决这些问题,使喷墨打印有更大的使用价值。因为,喷墨打印的 TFT LCD 制造与大面积 PLED 屏幕的制造没有太多的区别,对这些技术难题的理解将有助于喷墨打印用于 PLED 显示器,在制造上以固定喷墨打印作为实际标准。

参考文献

1. DisplaySearch (2008) Quarterly TFT LCD Cost Forecast Reports with Annual and Quarterly Projections.
2. Sabnis, R.W. (1999) Color filter technology for liquid crystal displays. *Displays*, 20, 119–129.
3. Lee, T.-M., Choi, Y.-J., Nam, S.-Y., You, C.-W., Na, D.-Y., Choi, H.-C., Shin, D.-Y., Kim, K.-Y., and Jung, K.-I. (2008) Color filter patterned by screen printing. *Thin Solid Films*, 516, 7875–7880.
4. Pardo, D.A., Jabbour, G.E., and Peyghambarian, N. (2000) Application of screen printing in the fabrication of organic light-emitting devices. *Adv. Mater.*, 12 (17), 1249–1252.
5. Lin, H.-W., Chang, C.-P., Hwu, W.-H., and Ger, M.-D. (2008) The rheological behaviours of screen-printing pastes. *J. Mater. Process. Technol.*, 197, 284–291.
6. Michel, B., Bernard, A., Bietsch, A., Delamarche, E., Geissler, M., Juncker, D., Kind, H., Renault, J.-P., Rothuizen, H., Schmid, H., Schmidt-Winkel, P., Stutz, R., and Wolf, H. (2001) Printing meets lithography: soft approaches to high-resolution patterning. *IBM J. Res. Dev.*, 45, 697–719.
7. Lahti, M., Leppävuori, S., and Lantto, V. (1999) Gravure-offset-printing technique

- for the fabrication of solid films. *Appl. Surf. Sci.*, **142**, 367–370.
8. Jiang, W., Liu, H., Ding, Y., Tang, Y., Shi, Y., Yin, L., and Lu, B. (2009) Investigation of ink transfer in a roller-reversal imprint process. *J. Micromech. Microeng.*, **19**, 015033.
 9. Yoo, S.S., Chang, Y.G., and Cho, H.L. (2006) Printing plate, method of fabricating the same, and method of fabricating flat panel display using the same. US Patent 0,048,667, filed Apr. 28, 2006 and issued Mar. 1, 2007.
 10. Nam, S.-H. and Yoo, S.-S. (2007) Pattern transcription device and method of fabricating cliché for the same. US Patent 0,190,307, filed Dec. 28, 2007 and issued Aug. 14, 2008.
 11. Chang, Y.-G., Nam, S.-H., Kim, N.-K., Kook, Y.-H., Kim, J., Yoo, S.-S., Kim, C.-D., Kang, In.-B., and Chung, I.-J. (2008) A study of roll-printing technology for TFT-LCD fabrication. *J. Soc. Inf. Disp.*, **17** (4), 301–307.
 12. Lee, T.-M., Noh, J.-H., Kim, C.H., Jo, J., and Kim, D.-S. (2010) Development of a gravure offset printing system for the printing electrodes of flat panel display. *Thin Solid Films*, **518**, 3355–3359.
 13. Blanchet-Fincher, G. (1995) Doner element and processes for laser-induced thermal transfer. US Patent 5,523,192, filed Aug. 2, 1995 and issued Jun. 4, 1996.
 14. Mizuno, K., Stalal, J.S., and Pokorny, R.J. (1999) Thermal transfer with a plasticizer-containing transfer layer. US Patent 6,228,543, filed Sept. 9, 1999 and issued May 8, 2001.
 15. Blanchet, G.B., Loo, Y.-L., Rogers, J.A., Gao, F., and Fincher, C.R. (2003) Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics. *Appl. Phys. Lett.*, **82** (3), 463–465.
 16. Chin, B.D., Suh, M.C., Kim, M.H., Kang, T.M., Yang, N.C., Wong, M.W., Lee, S.T., Kwon, J.H., Chung, H.K., Wolk, M.B., Bellmann, E., and Baetzold, J.P. (2003) High efficiency AMOLED using hybrid of small molecule and polymer materials patterned by laser transfer. *J. Inf. Disp.*, **4** (3), 1–5.
 17. Suh, M.C., Chin, B.D., Kim, M.-H., Kang, T.M., and Lee, S.T. (2003) Enhanced luminance of blue light-emitting polymers by blending with hole-transporting materials. *Adv. Mater.*, **15** (5), 1254–1258.
 18. Lee, J.Y. and Lee, S.T. (2004) Laser-induced thermal imaging of polymer light-emitting materials on poly(3,4-ethylenedioxythiophene): silane hole-transport layer. *Adv. Mater.*, **16** (1), 51–54.
 19. Lee, J.H., Yoo, C.D., and Kim, Y.-S. (2007) A laser-induced thermal spray printing process for phosphor layer deposition of PDP. *J. Micromech. Microeng.*, **17**, 258–264.
 20. Kipphan, H. (2001) *Handbook of Print Media*, Springer-Verlag and Heidelberg GmbH & Co. KG, Berlin.
 21. Huebler, A., Hahn, U., Beier, W., Lasch, N., and Fischer, T. High volume printing technologies for the production of polymer electronic structures. 2nd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Zalaegerszeg, Hungary, June 23–26, 2002.
 22. Yoo, S.-S. (2010) Development of printing technology for the CF arrays of TFT-LCDs. Printed Electronics & Photovoltaics Europe, Dresden, Germany, April 13–14.
 23. Shin, D.-Y. and Smith, P.J. (2008) Theoretical investigation of the influence of nozzle diameter variation on the fabrication of thin film transistor liquid crystal display color filters. *J. Appl. Phys.*, **103**, 114905.
 24. Letendre, W. (2004) Advances in piezoelectric ink jet micropumps for precision deposition using silicon nozzles. IS&T NIP20, Salt Lake City, USA, October 31–November 5.
 25. Menzel, C., Bibl, A., and Hoisington, P. (2004) MEMS solutions for precision micro-fluidic dispensing applications. IS&T NIP20, Salt Lake City, USA, October 31–November 5.
 26. Keszler, D.A. (2006) Solution-based processing of inorganic oxide electronics. Printed Electronics USA, Phoenix, AZ, December 5–6.

27. Boggy, D.B. and Talke, F.E. (1984) Experimental and theoretical study of wave propagation phenomena in drop-on-demand ink jet devices. *IBM J. Res. Dev.*, **28** (3), 314–321.
28. Dijksman, J.F. (1984) Hydrodynamics of small tubular pumps. *J. Fluid Mech.*, **139**, 173–191.
29. LINK ISD (2003) Production technology on plastic substrate for flexible display and electronics.
30. Creagh, L.T., Heun, S., and Tallant, N. (2003) Recent advances in deposition of OLEP materials via piezoelectric ink jet. International Display Manufacturing Conference, Taipei, Taiwan, February 18–21.
31. Creagh, L.T., Heun, S., and Tallant, N. (2003) Improving piezo ink jet and LEPs for FPD manufacturing. 2nd Advanced Technology Workshop on Printing an Intelligent Future, Boston, MA, March 16–19.
32. Brinkmann, M. and Lipowsky, R. (2003) Wetting morphologies on substrates with striped surface domains. *J. Appl. Phys.*, **92** (8), 4296–4306.
33. Shin, D.-Y. and Brakke, K.A. (2009) Modelling and analysis of the wetting characteristics of ink for display applications with the surface evolution technique. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **17**, 045002.
34. Shimoda, T., Morii, K., Seki, S., and Kiguchi, H. (2003) Inkjet printing of light-emitting polymer displays. *MRS Bull.*, **28** (11), 821–827.

第 14 章 喷墨打印在高密度像素 RGB 杂化量子点 LED 中的应用

Hanna Haverinen 和 Ghassan E. Jabbour

14.1 简介

便携式电子市场现在更猛烈地向更薄、反应更快、更普及的产品方向发展。这个设备的关键部分是显示器，这要求能够尽可能地吸收更纯、更宽的色域。现在先进的显示技术利用有机发光二极管（OLED）中的激发发光元素展现出更大的吸引力。从 Tang 和 Van Slyke 于 1987 年的工作开始^[1]，这样的设备就已经有了许多突破性成果。在众多优良的属性中，OLED 亮度高、颜色对比性优良、反应快，这样就使得该设备与液晶显示器（LCD）相比，总体来讲有更好的显示特征。由于这种有吸引力的特征，OLED 已经被用在许多手机中，不久的将来将会应用于更大的电子便携设备中。

然而 OLED 还存在很多不足之处，例如固态灯光所需要的更纯的色彩和更长的寿命。最鲜明的挑战是蓝光 OLED，它的表征是通过热发散的石板所趋向的光谱的更绿光带。因此，寻求一种更长寿命、更高效的纯蓝光有机发射装置对工业具有非常强烈的兴趣也就不足为奇^[2,3]。OLED 的发光范围在比较大的满半光带（FWHM）其基本波长为 70nm，这样就对颜色的纯度、高分辨率电视机（HDTV）的设计和发展有很大的遏制作用^[4]。

最近，为获得更纯、更好的光，介绍了更好的有关无机量子点（QD）放射作用于其他的 OLED 结构中的方法^[5,6]。更有效的 QD 散射法是散射核被宽带隙所包围，由于非满带的放射表面缺陷用于提高量子区域。然而这样的颗粒在可溶性的环境中具有非常低的溶解度。为了提高其溶解度，在表面覆盖一层配合基，通过外层表面的呈现能够减少表面缺陷。然而当前的 QD 具有很弱的电子传输能力（见图 14.1），大部分对于光散射作用具有限制作用。大部分展现的高效的量子点发光二极管（QDLED）中，有机化合物作为电子传输层、氧化铟锡（ITO）作为空穴注射电极、金属（如 Al、Mg 或 Ca）作为电子注射电极。

若当 FWHM 少于 20nm 时，QD 相比最好的 OLED 能够允许具有更好的光谱吸收范围。这种较温和的 QD 程序来源于上面所提到的有机复合物的包覆作用。这样就使得 QD 更可溶，因此很容易实现更好的喷墨打印和其他更强、更高的打

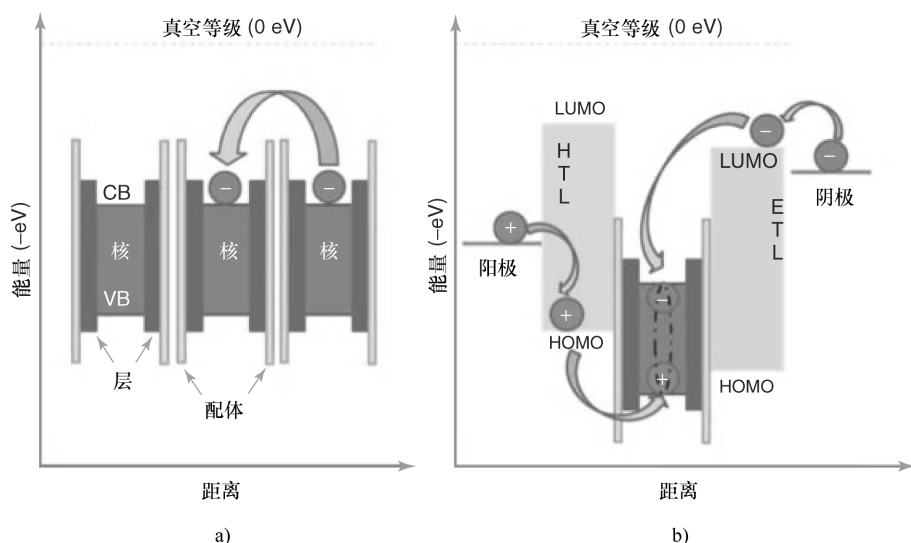


图 14.1 a) 量子点多层的典型能带结构。量子点即使密切接触，由于有壳牌和配位体的存在，点对点的电交换仍然是相对削弱的。b) 使用有机层促进量子点的电荷传输过程（CE，导带、价带；HOMO，最高已占分子轨道；LUMO，分子最低空余轨道）

印技术。这种制造方法的成功将会促使现实工业的革新，同时对于相关的技术也有积极的影响作用。

14.2 背景

尽管关于首次 QD 在 II - VI 族半导体的限制性在 1960 年就被报道了^[7,8]，但是直到 30 年后关于混合光电（EL）QDLED 的报道才被出版。Colvin 等人^[5]浸渍的 ITO/对 - 苯基亚乙烯（PPV），用己烷二硫醇功能化，成为量子点和甲苯的分散体。用镁作为阴极，器件发光亮度为 100cd/m，具有 0.001% ~ 0.01% 的外部量子效率（EQE）。Kumar 等人^[9]使用了类似的方法，但与硫化镉（CdS）量子点旋转涂布到 p - PPV 膜，然后用铝包覆作为阴极。通过 PPV 较强的散射作用，这个设备中的 QD 层主要起到了量子传输的作用。亮度达到了 150cd/m²，EQE 约为 1%。

一个非常显著的 QDLED 的研究是在 2002 年，那时 Coe 等人报道了能量效率 25 倍的增长。新的方法是将 QD 嵌入电子传输层（ETL）和空穴传输层（HTL）中。为了达到这种效果，QD 被分散在 N，N - 双（3 - 甲基苯基） - （1，1 - 联苯） - 4，4 - 二胺（TPD）溶液中，旋转包覆。相分离的旋涂膜驱使量子点到 TPD 层的顶部，形成单层^[10]。在这些装置中，三（8 - 羟基喹啉）铝（Alq3）

作为一个 ETL。之后,使用有机 HTL 和 ETL 夹持量子点层的这样一种方法已经被使用了许多年。Coe 等人报告提高了效率的 0.52%。通过在量子点改进形成激子进行解释,主要是由于 HTL-ETL 激子和直充注射福斯特能量转移。同一研究小组后来优化 QD 膜的质量,造成 EQE 的倍增^[11]。到 2005 年,约 2% 的 EQE 和亮度接近 7000cd/m²被报道^[12]。

旋涂法仍然是沉淀 QD 层的最受欢迎的方法,由于其方便、简单和方便可行性等特性。然而沉淀 QD 中间层,在下层中没有非溶物质出现是非常重要的。对于这一方面,Chaudhary 等人^[13]在设备的制造过程中使用了非溶性的溶剂电极,在这种情况下,HTL 和 ETL 是分散在纳米溶剂中的聚合物,而 QD 分散在极性水溶液中。EQE 为 0.22%、亮度为 500cd/m²被报道。Zhao 等人介绍了一种更强劲、更可行的方法用热交联性聚 TPD 作为 HTL,从而使其不溶性在它上面的量子点溶液的应用达到顶峰。这种材料制造的设备性能为 1% 的 EQE,亮度为 1000cd/m²。更深度的热处理对设备能够使得 EQE 加倍,亮度达到 6000cd/m²^[14,15]。另外提高 QD 的合成和加工工序也能提高 QDLED 的性质^[16,17]。在写本书时,一项最新的报道暗示 QDLED 可能的最大的亮度为 100000cd/m²^[18]。其他的 QD 沉淀方法如喷雾包覆^[19]和沾点包覆^[20]涂层也被试验证实。然而这些方法的缺点是对于 QD 模式无法进行选择和控制。

旋涂的彩色图案的内在缺陷使得它在显示器制造中不切实际,此外,QD 的成本相对较高、在旋转中 96% 以上的溶液损失使得非常有必要搜索可替代路线的沉积多色图案化和消耗最小量的 QD 材料。

微冲压可用于高清晰度图案化,在这种方法中,典型地,聚二甲基硅氧烷(PDMS)被沉积在成型掩膜而固化后释放,这就形成了类似原膜形状的印膜。该印膜可以被用来将薄层 QD 转移到基板上。事实上,这种方法由 Bulovic 等人 and Gigli 等人^[21-26]使用,他们报道说 RGB 单色和白色 QDLED 能够具有良好的性能。然而,一个严重的缺陷,即此方法是利用旋涂在转移基板之前将 QD 层沉淀在印膜上的。

也许以准确地放置不同颜色 QD 在预定的地方上基板最有吸引力的解决方案是喷墨打印。最近几年,在材料的研究和装置制造的各种领域中喷墨打印的使用不断增加^[27,28]。利用喷墨打印方法的一些工程包括 DOD 修改的单片电阻率导电聚合物、单色和全色聚合物、LED^[29,30]和很少被提起的生物材料^[31]的应用。Haverinen 等人^[32,33]报道了关于 DC EL 喷墨打印 QD 的第一个示范。点式喷墨打印的 AC 驱动混合 QDLED 由 Wood 等人^[34]报道,这份报告的重点是提出了一个简单的讨论关于第一次尝试制造高密度、像素化(1/4 视频图形阵列(QVGA)格式)的单色和 RGB QDLED,其中喷墨打印用来沉积发光层 QD。为了达到所期望的精度和印制质量,下面展现了必须要考虑的一些因素。

14.3 试验工序与结果

首先,通过展示一个单色高密度像素阵列开始。这里,可使用 American Dye Source 公司接受的(蒙特利尔,加拿大)交联的聚 TPD 的有机 HTL(聚(N-, N'-双(4-丁基苯基-N, N'-双(苯基)联苯胺))。聚 TPD(18mg)放置在 3mL 氯仿中,在室温下搅拌一夜。然后将溶液过滤,并在以速度为 2000r/min 的基板上旋涂在预清洗过的玻璃/ITO 上 60s。聚合物沉积之后,将基板暴露于紫外光(245~254nm)10min 以便使该聚合物交联。利用 Dektak3030 触笔轮廓测量交联层,结果发现厚度为 20nm。在交联上,QD 溶液(4mg/1mL 氯苯)沉积,以获得发光器件的层。QD 从 Ocean Nanotech 公司获得。从供应商接收的信息指定的 CdSe(核)和硫化镉/硫化锌(双壳)的核-壳型 QD 结构,具有约 9nm 的总平均点径。此值包括一个 3nm 涂层十八烷基胺,这大大提高了 QD 的溶解度,而不是趋向于裸粒子聚集^[35]。

Fuji-Dimatix 公司的 DMP2800 材料打印机被用来沉积 QD 溶液。QD 的墨水放入具有 16 个压电致动的暗盒中喷嘴能够分散 10pL 液滴体积。仔细调整偏置的幅度和电波形驱动器、打印头和基板保持器温度能够获得最佳沉积条件。喷墨过程适宜溶解的形成是试验成功的关键。两种溶剂,主要是甲苯和氯苯之间的简单比较,将有助于证明溶剂的选择:甲苯具有 0.590cP 的低黏度及室温蒸气 2.9kPa 的压力;另一方面,氯苯具有 0.8cP 相对较高的黏度和较低的蒸气压为 1.6kPa。较低的蒸气压为延长干燥时间、降低咖啡环效应,以协助更好成膜是非常必要的^[36,37]。这对消除咖啡环效应特别是对于发光层是非常关键的,以避免沉积的层的厚度发生任何变化。印制 QD 层的厚度变化会导致不同电场在器件有源区的分布,使得具有较高的电流传播通过样品更薄的位置,从而导致在器件区发光不均并依次危及整体设备的可靠性。

14.3.1 液滴形成的作用

此外,适当的液滴形成在喷墨打印中也是非常关键的。图 14.2 揭示了从喷嘴喷射之后液滴的照相机视图。在有甲苯的情况下,尽管优化压电的驱动条件,在喷射过程中被观察到星状液滴形成的行为也是不利的。小的液滴随着大液滴下落主要导致基板上的液滴定位不精确。此外,材料的堆积量变得难以控制,导致非产物膜(unwanted film)的不均匀性。然而,当氯苯被用作溶剂时,打印条件可以很容易地优化并控制液滴的形成,并且喷射没有任何飞溅,如图 14.2 所示。

对呈现有利的条件,在基板表面获得可以接受的薄膜质量也很关键。对于氯苯,几乎完全润湿所得的聚 TPD 表面具有约 0°润湿角,而同样的溶剂形成 78.4°

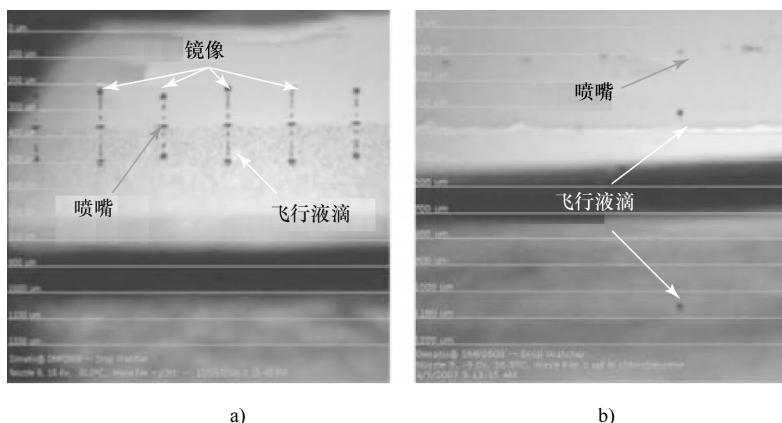


图 14.2 a) 甲苯溶剂显示低质量的喷射属性、显示飞溅滴的形成（小液滴紧随在大液滴之后）；b) 氯苯溶剂展示完美的喷射的润湿角：TPD 表面，在室温条件下测定（见图 14.3）。

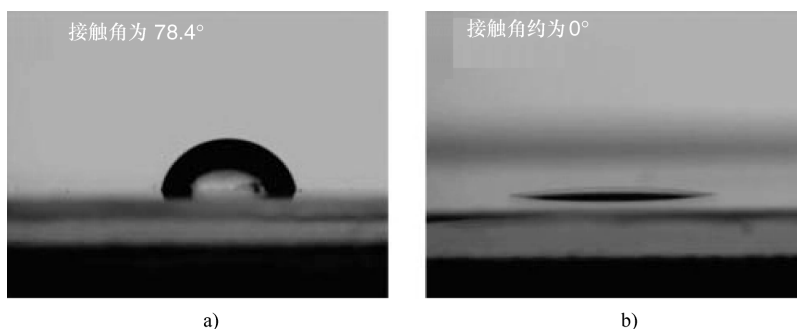


图 14.3 QD 的接触角/氯苯墨水在 a) PVK: TPD b) 聚酯-TPD 中

在打印 QD 溶液上，基板（1in × 1in）干燥并移入位于在氮气手套箱中的成膜室，这里，一层电子传输和空穴阻挡 TPBi（1, 3, 5-三（1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基）苯）沉积的厚度为 20nm，接着的 LiF（1.5nm）的沉积/铝（180nm）为阴极。

14.3.2 原子力显微镜

聚-TPD 顶部印制 QD 层的形态是通过原子力显微镜（AFM）进行研究的。如图 14.4 所示，一个密堆积排列具有短程有序的 QD 可以清楚地看到。为了在印制膜的形态方面发射更多的光，相位扫描被聚集，如图 14.4b 所示。格外敏感的方法来检测小的变化的形态，尤其是对相对光滑的样品进行了研究，允许获得一个更高的分辨率相位的成像。由于亚纳米标称高度差，通常很难通过对扫描仪的走势 z 轴（高度）的分析图获得详细、简单的 QD 封装。相位图像提供了组合物指向差异的信息，以及附加信息有关的表面上的封装 QD。在这样的情况下，

在相位图像中出现在高度图像的暗区被清楚地分辨，揭示 QD 的密堆积结构。

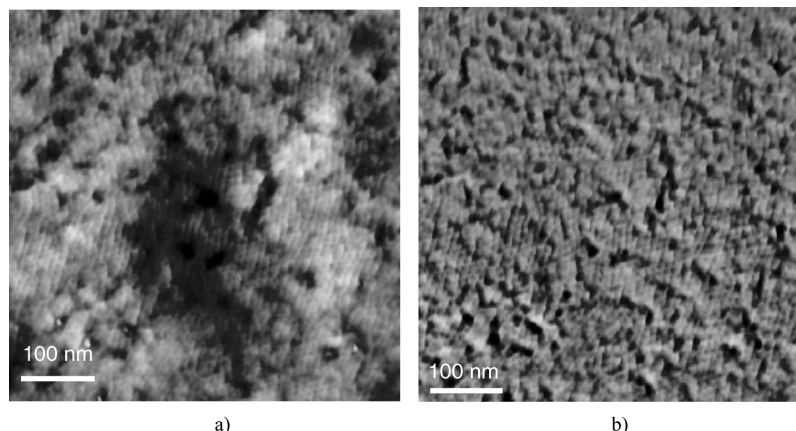


图 14.4 AFM a) 高度图像和 b) 相图像表明了堆积中不存在宽量程规律。峰谷值距离是 5.22nm ^[32]

进一步分析 AFM 高度图像表明一个台面型的存在结构，这清楚地表明是三维的性质印制层作为一个单一的连续单层（见图 14.5）。测得的平均粗糙度为 0.58nm ， 5.22nm 的峰 - 谷高度。

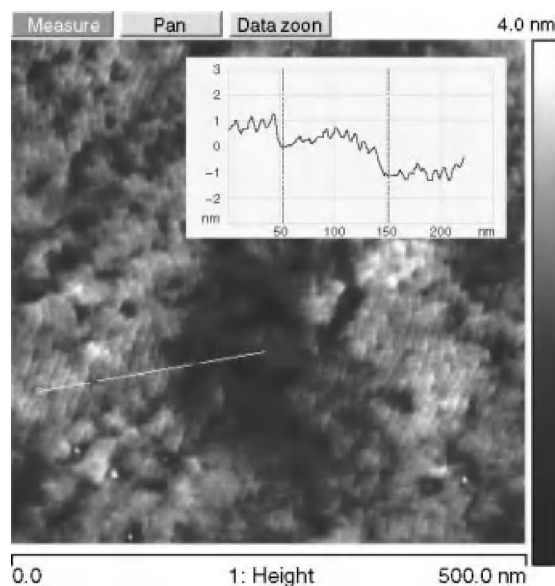


图 14.5 印制的 QD 薄膜的台面型结构。插图显示了显著区域高度的变化（白色线）

AFM 的扫描表明，结构秩序的拓展对小区域是有限限制性的。在 QD 中的印制膜中聚合物表面的质量和相对不均匀 QD 尺寸分布是一部分防止有序晶粒较大增长的原因。这种尺寸的变化，随着层叠在印制膜的性质，使得它难以准确评估 QD 的直径。为了方便使用 AFM 精确测量的尺寸 QD，单层分布在一个基板表面

是必要的。在使用抛光硅晶片作为基板，优化沉积后具有小于 0.5mg/mL 的浓度的溶液的条件下，能够获得有空隙露出的硅表面 QD 的单层带。虽然第一空隙可能看起来不诱人，但它们在高度测量中作为参考时起非常关键的作用。使用 AFM 之前，QD 膜等离子体灰化以除去所有的有机配体，从而暴露了 QD 的外壳表面。由于尖端的球面顶点，将存在扫描线的失真。这将造成在横向尺寸所获得的尺寸信息扫描被不正确地估计，因此必须被忽略。

在这种情况下，准确的信息来自于扫描的垂直方向，其不受尖端几何形状的影响。AFM 测量的结果如图 14.6 所示，表明 QD 的尺寸为 $5\sim 6\text{nm}$ 。这类似于在图 14.7 所示透射电子显微镜（TEM）中观察到的，它指向一个直径为 $4\sim 6\text{nm}$ 裸 QD（无加冠有机配体），该值由该报告的供应商提供。

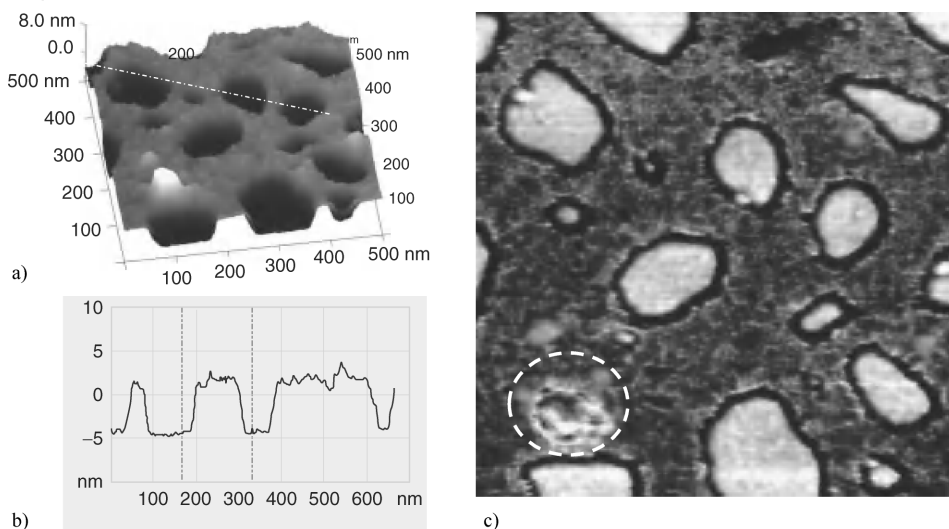


图 14.6 QD 尺寸的 AFM 分析

- a) 旋涂的 QD 三维图像（ 500nm 扫描尺寸）反映了合计的不均匀 QD 薄膜表面
b) 基于 AFM 的典型大小为 $5\sim 6\text{nm}$ c) 相位图给出了聚集点的大小更好的视觉，
虚线圆圈指明了聚集地区，白色大圆形区域是指暴露的硅表面

如前面提到的，底层聚合物表面的质量也影响 QD 层的生长。在这种情况下，研究喷墨与旋涂溶剂的影响。使用旋涂和喷墨打印氯苯沉积在顶部 TPD 聚合物层。在这两种情况下，在溶剂之前和之后使用 AFM 对聚合物的表面形态研究沉积。结果表明溶剂对聚-TPD 层的表面粗糙度几乎没有显著效果，而在喷墨打印过程中观察到了显著聚合物膜的变化。交联聚-TPD 表面的平均粗糙度为 0.58nm ，这仍然是与溶剂的旋涂大致相同的（ 0.51nm ）。然而，粗糙度似乎在喷墨打印不同尺寸分散岛（scattered islands）出现后加倍（ 0.97nm ）。这些特征的尺寸可以在高度和宽度上分别达到 6nm 和几微米。这些功能可呈现出强大的屏障，可以防止 QD 封装成较大的有序晶粒和制约相当短有序区间增长。由于相对更快的动态过程旋涂工艺

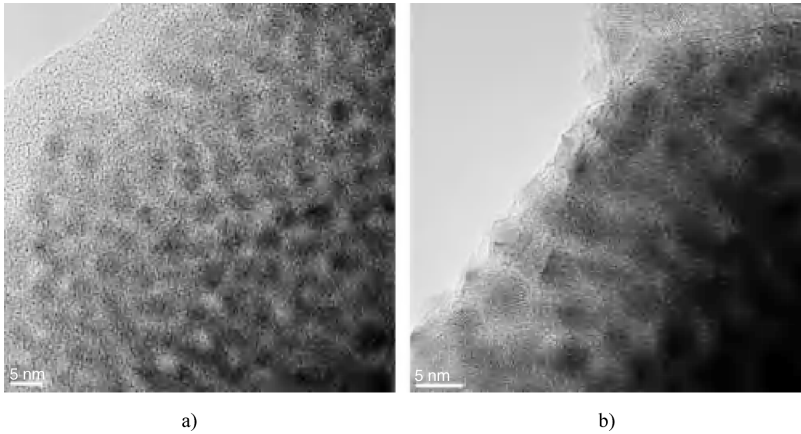


图 14.7 QD 的 TEM 图像表明了大小非均匀分布的点（两图像都来自不同的区域）
a) 285000 倍的放大率 b) 400000 倍的放大率

没有这样的特征，这使得不允许有足够的时间使溶解的聚合物材料扩散和聚集。反之，在喷墨过程中，对于该聚合物的非交联的部分扩散和聚合高残留溶剂量提供足够的时间，形成该干燥后观察到的岛，如图 14.8 所示。

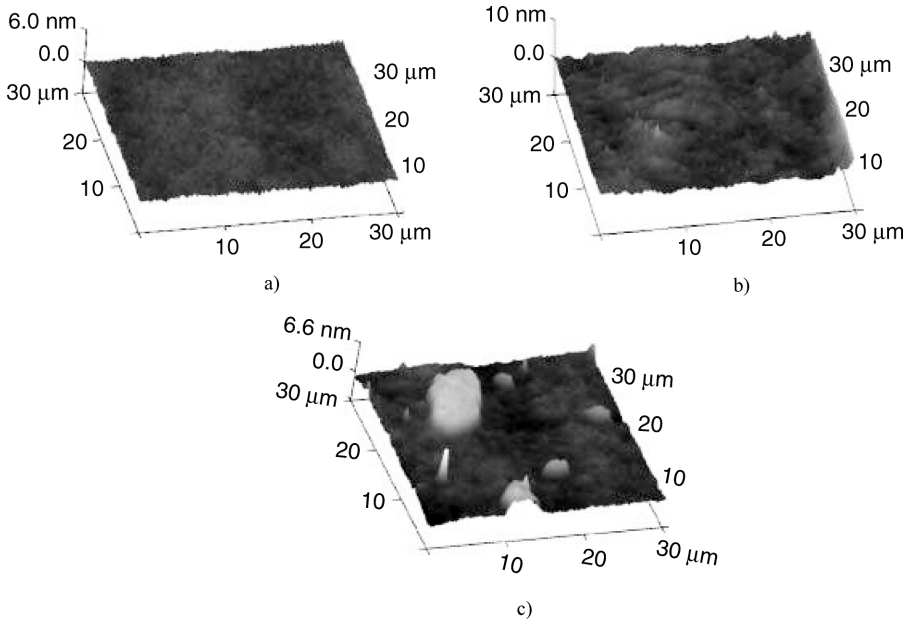


图 14.8 在经过几种溶剂处理后聚酯-TPD 层的三个 AFM 高度图像（所有扫描为在一侧 30 μm）
a) 在溶剂处理前的交联聚酯-TPD 层，厚度为 0.577 nm b) 旋转涂布的氯苯，厚度为 0.514 nm c) 喷墨打印的试验导致粗糙度为 0.972 nm

14.3.3 电致发光

如图 14.9 所示为 QD 的电致发光, 其中 QD 层被印制在 $1\text{in} \times 1\text{in}$ 面积基板上。使用圆形阴极 (0.14cm^2), 它限定器件的有源区 (见图 14.9 的插图)。由于 QD 在 600nm 处有受激发射峰, 而更宽的发射范围 $450 \sim 470\text{nm}$ 为聚 - TPD 和 TPBi 之间形成的聚 - TPD (约为 410nm) 和激基复合物的混合贡献。激基复合物发射是两种有机材料之间指向密切接触的指示到针孔在印制 QD 层中的存在。最大 EQE 为 0.19% , 偏置电压为 14.2V 时, 如图 14.10 所示, 有超过 87% 的发射量从 QD 发起。最大正向光输出亮度为 $381\text{cd}/\text{m}^2$, 此时电压为 15.9V 。为使喷墨打印过程增值, 制造和测试了相似的有旋涂层量子点的器件。在这种情况下, QDLED 显示出最大的 EQE 为 0.15% , 施加的偏置电压为 20.7V , 偏置电压为 18.7V 时最大亮度为 $244\text{cd}/\text{m}^2$ 。

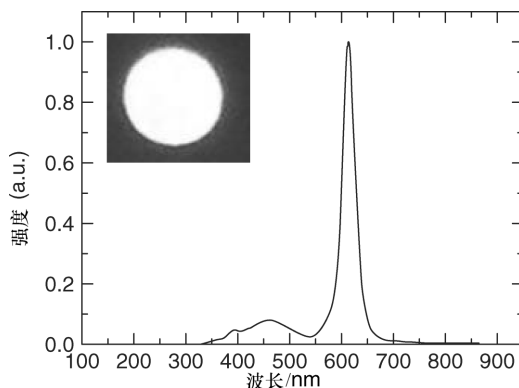


图 14.9 QDLED 的 EL 显示来自有机层 ($400 \sim 500\text{nm}$) 的发射和 QD 发射 (600nm 附近)。在这些发射中, 87.7% 来自于 QD; 插图显示了拥有一个活跃的 0.14cm^2 面积的 QDLED 的照片^[32]

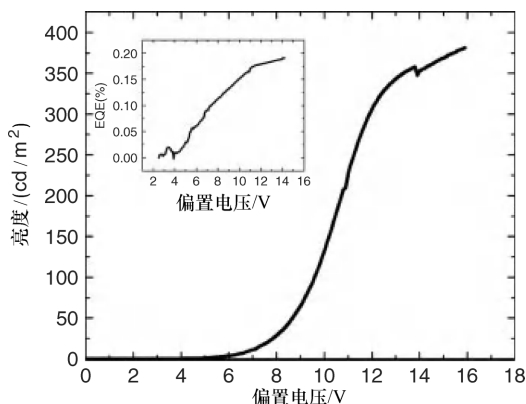


图 14.10 亮度与偏置电压。最大亮度是 $381\text{cd}/\text{m}^2$, 偏置电压为 15.9V 。

插图显示 EQE 与偏置电压^[32]

下面的例子演示了第一次尝试使用喷墨打印单色 QD 溶液在具有 QVGA 像素化基材表面 $[(640 \times 480) \text{ 像素}]$ 。各个像素包括一个具有 $160\mu\text{m} \times 160\mu\text{m}$ 的 L 形的光致抗蚀剂组（见图 14.11），这是在光刻图案化的 ITO/玻璃上。QD 溶液的喷墨打印被控制在该像素之间的空间中，使得墨水仅在像素边界被分配。为了获得像素的表面积最好覆盖每个像素，对喷出墨滴的数量进行了优化。阴极覆盖近 243 个像素，从而导致它们在同时操作上施加偏置电压（见图 14.12）。获得各种设备每个像素的液滴数是变化的，这使得能够优化发射光谱的特性（见图 14.13）。从图中可以很清楚地看到，每个像素 15 滴的计数导致了在 EL 光谱 QD 发射的主导地位，表示接近印制膜的完全覆盖。QD 在这种情况下所计算出的厚度大约为 9nm，相当于单层 QD 覆盖。

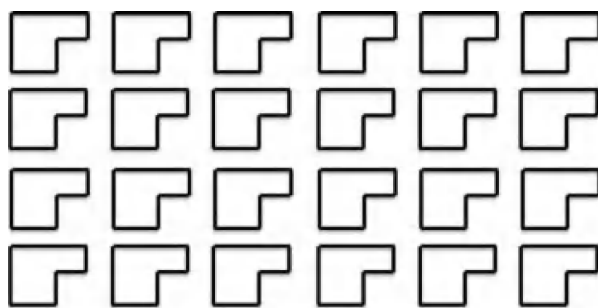


图 14.11 用于这项工作的几何图形的像素。没有绘出比例
(L 形规模是 $160\mu\text{m} \times 160\mu\text{m}$)

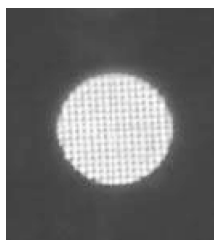


图 14.12 直流驱动的 QDLED 的照片，在共阴极条件下拥有大约 243 像素^[32]

图 14.13 还示出了亮度相对于 QDLED 的偏置电压具有每像素 10 滴和 15 滴。在这种情况下，5 ~ 6 数值之间和 10.6V 可以得到 $1\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度。最大亮度 ($150\text{cd}/\text{m}^2$) 是可见，在约 12V（每像素 10 滴）和 18V（每像素 15 滴）时。CIE 这样的装置的坐标分别为 (0.424; 0.294) 和 (0.587; 0.328)。

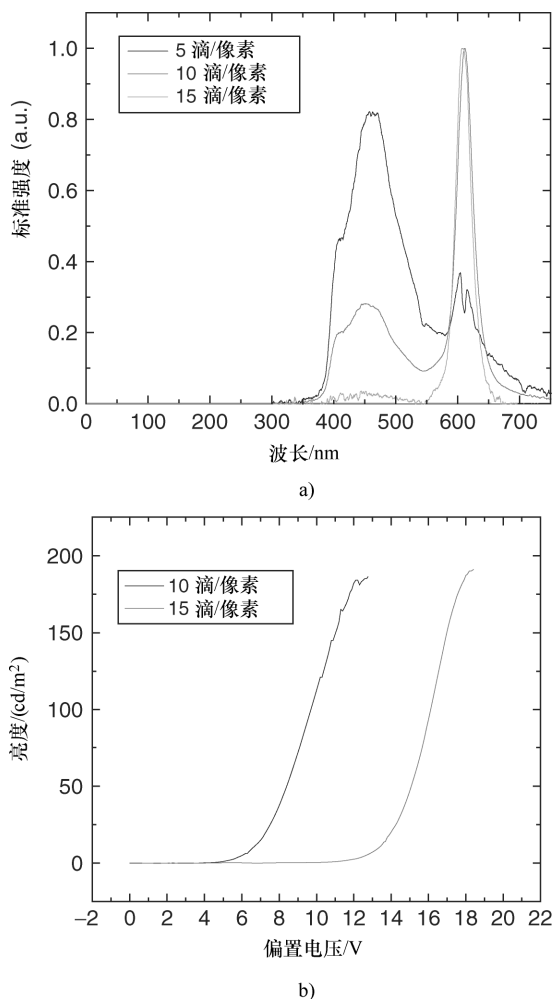


图 14.13 激态络合物的发射可以被控制

a) 通过增加每像素的液滴数量 b) 膜厚度增加了开启电压的变化

14.4 喷墨打印高密度的 RGB 像素矩阵

已经证实喷墨打印的潜在性允许精确沉积发光层中高密度的单色 QDLED 像素格式，有可能使用相同的方法以高精度来沉积 RGB 子像素（如前面所讨论的，使用相同的格式和密度），从而使得能够以第一直流驱动全色 QVGA QDLED 像素格式制造^[33]。

第一步是为优化每种颜色的器件的特性，正如上面讨论的，使用相同的像素

化基板格式。使用各种 QD 直径, 以获得 R、G 和 B 三色。所有结构具有 CdSe 核、ZnS 钝化壳和有机单分子层。对于每种颜色, QD 溶液为 2.5mg/mL 的浓度。所用的溶剂是 1:1 的甲苯: 氯苯。使用除氯苯外的其他溶剂, 因为对 R、G 和 B 点的有机配体有不同性质, 这是不由供应商向我们透露的。RQD 的大小为 5.0nm , 发光波长为 $600\text{nm} \pm 10\text{nm}$, GQD (3.4nm) 的发光波长为 $540\text{nm} \pm 10\text{nm}$, B QD (3.2nm) 的发光波长为 $490\text{nm} \pm 10\text{nm}$ 。10pL 墨盒用于每一种溶液 (彩色)。在印制时, 只有一个喷嘴在一个时间被使用。内部每个像素, 在沉积 R 和 G QD 期间类似的液滴间隔被保持。然而, 小液滴间隔需要获得 B QD 的可接受层的质量。

通过 5000r/min 进行旋涂聚 (3, 4 - 乙烯二氧噻吩) 掺杂聚苯乙烯磺酸钠 (PEDOT: PSS) 在顶部 ITO 电极 60s 来制造器件。然后将所得的层在 150°C 在空气中烘 30min, 从而产生最终 30nm 的膜的厚度。PEDOT: PSS 充当空穴注入层。移动基板至充氮手套箱中, 它们被加热到 120°C 进行 5min 以去除在运输过程中吸收的水。光交联聚 - TPD 的溶液 [聚 (N, N - 双 (4 - 丁基苯基 - N, N - 双 (苯基) 联苯胺)] 旋涂在 PEDOT: PSS 之上。HTL 溶液的浓度为 6mg/mL , 其中使用氯仿作为溶剂。HTL 沉积过程的纺丝速度是 2000r/min 。HTL 的聚合物通过将其暴露于具有 $245 \sim 254\text{nm}$ 波长的紫外光辐射 10min 然后交联化, 该过程导致 HTL 的总厚度为 40nm 。随后通过喷墨打印 R、G 和 B QD 溶液于空气中。图 14.14 描述了在这项研究中获得的 QDLED 结构。

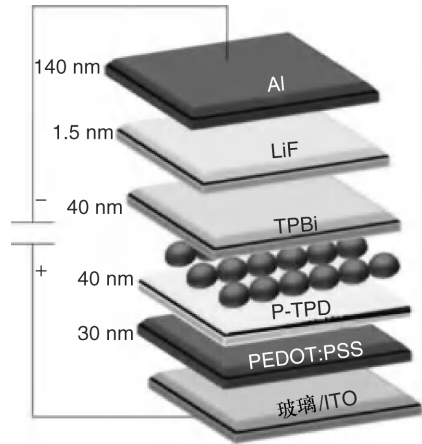


图 14.14 QDLED 设备结构示意图^[33]

对于 R、G 和 B 的单色设备, 每一个方面都要进行打印, 每一个像素图案化基板面积总为 $1\text{in} \times 1\text{in}$ 的区域。序列 RGBRGBRGB... 被用来沉积相同的基板三种颜色的顺序, 如图 14.15 所示。这里想指出的是, 喷墨盘同时用于保存三个不同的 (R, G, B) 溶液这是不可能的。因此为了避免颜色污染, 每个溶液通过精确控制必须被分开的步骤单独印制在指定位置。印制 QD 像素, 通过在氮中 180°C 进行 10min 的加热能够帮助消除水和有机配位体^[8]。然后该基材放入真空室, 在那里 40nm 层 TPBi (1, 3, 5 - 三 (1 - 苯基 - 1H - 苯并咪唑 - 2 - 基苯) 接着为 1.5nm 的 LiF 和 140nm 的 Al 阴极^[9,10] 沉积。

图 14.16 示出了各 R、G 和 B QDLED 的 EL 光谱。共阴极使得可以同时操作近 243 个像素, 如前所述。所有设备相对低操作偏置电压为 $4 \sim 5\text{V}$, 指示一个非

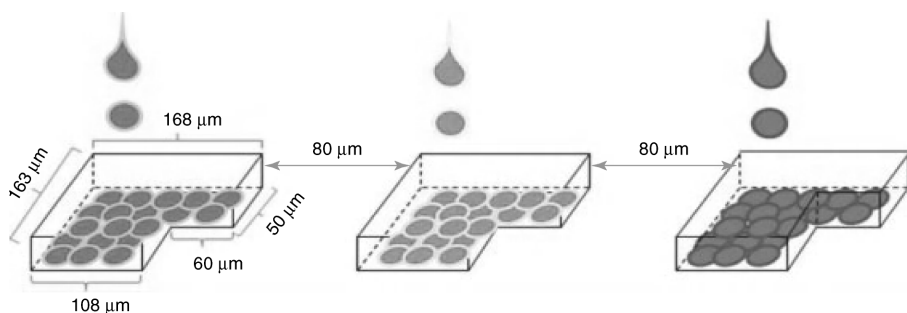
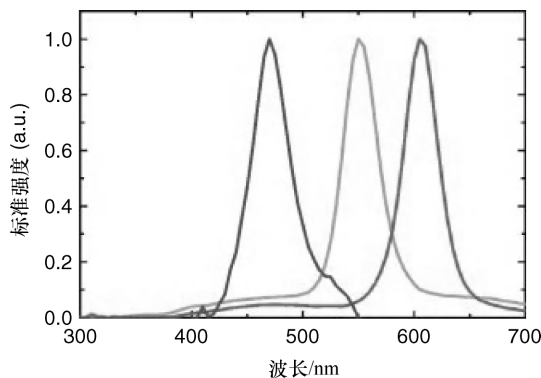


图 14.15 RGB 亚像素连同相关维度的印制顺序示意图

常薄的 QD 层（单层的量级）。在较低的电压下，没有观察到从有机层发射的指示。然而，由于施加电压增加，观察到了从有机层和它们的激基复合物的轻微发射，如图 14.16 所示，将其取自相对高的操作可见电压（15V 用于 R 和 G，20V 用于 B）。在这种情况下，对于 R、G 和 B 峰值发射和 CIE 分别为 605nm（0.57，0.37）、550nm（0.34，0.56）和 475nm（0.12，0.13）。

图 14.16 QDLED 发射显示 EL 初始主要来自 QD。R 和 G 光谱在 15V 和 20V 电压上得到^[33]

在低操作电压下，可以观察到相对高的 EQE（1.5% R、0.6% G 和 0.26% B）。然而，前向光输出非常低（仅为几 cd/m^2 ），而且对于显示应用没有用。值得注意的是，R QDLED 有最佳的性能，但蓝色最差。从图 14.17 和图 14.18 可以看出，对于 R、G 和 B QDLED，17.5V 最大亮度为 $352\text{cd}/\text{m}^2$ （EQE 约为 0.23%），18V 最大亮度为 $270\text{cd}/\text{m}^2$ （EQE 约于 0.15%），16.5V 最大亮度为 $122\text{cd}/\text{m}^2$ （EQE 约为 0.1%）。

图 14.19 示出了 DC 偏置电压下的 R、G 和 B 像素的照片。R 和 G QD 的更强吸收重叠和有机发光材料有助于这种器件拥有更好的性能。这不是 B QD 的情况，B QD 吸收层和 p-TPD（TPBi）发射层之间显现出不牢固的交叠。在这种情况下，从有机物到 QD 不完全的能量转移沿着激基复合物形成，这是由于薄膜

针孔效应对 QDLED 量子效应产生负面影响。

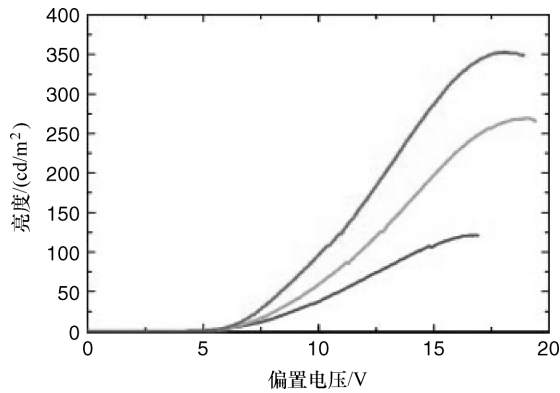


图 14.17 对于拥有打印 QD 层的 R、G 和 B 设备的亮度与偏置电压的关系图^[33]

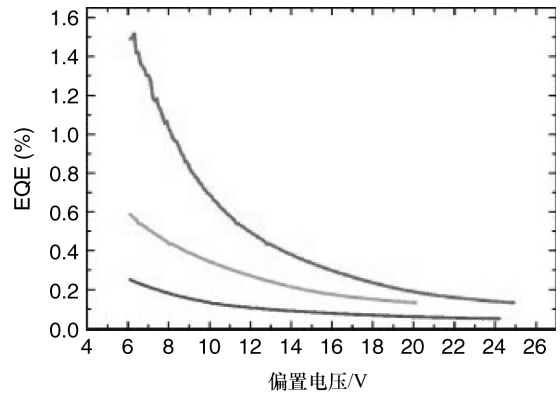


图 14.18 带有 R、G 和 B QD 印制层每个设备的 EQE 与偏置电压的测量图。图中指明了在任何给定的电压条件下 R QDLED 是最有效的^[33]

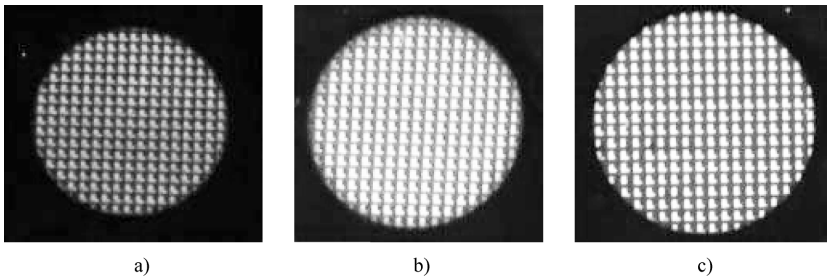


图 14.19 用商业照相机拍摄的单色 QVGA QDLED 的照片，在直流电压下操作，并且 QD 层是喷墨打印。照相机的质量不允许生成实际的颜色（尤其是对 B），如图 14.16 所示^[33]

如图 14.20 所示的插图描绘了在 10V 下的 RGB QDLED 的照片。照片中颜色不平衡是由于使用公共电极和低感光度数码相机所导致的^[33]。如图所示为单色设备，一个预期的 R QDLED 发射将主导其他两种颜色，这是如图 14.20 中所示的情况。随着电压的增加，EL 的整体光谱形状没有变化，工作电压为 5.2V，其白色光线是可见的。如在图 14.21 中描述，在 17.5V 时测量设备的最大亮度为 350cd/m^2 （EQE 为 0.14%）。在这种情况下，一个 100cd/m^2 视频亮度所需偏置电压只有 9.3V（EQE 为 0.24%）。

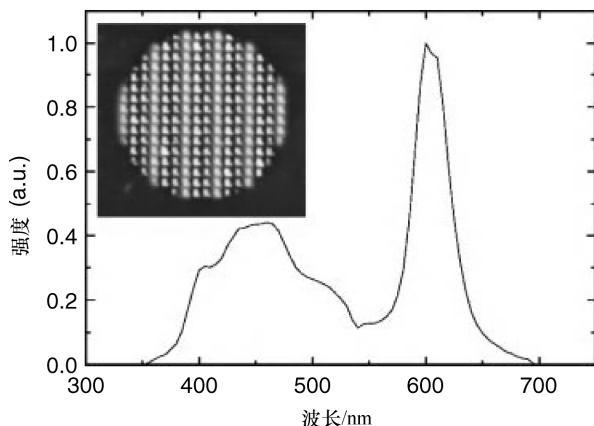


图 14.20 在电压为 10V 下测量的 RGB 光谱。插图：显示了来自 R 像素的高强发射，并且它大于 G 像素和 B 像素。整个设备区域是 0.14cm^2 ，同时 ITO 和金属作为公共电极来发射所有阵列元素^[33]

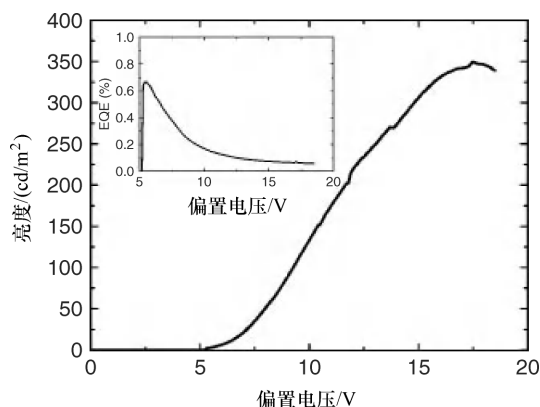


图 14.21 RGB 设备的亮度与偏置电压。峰值亮度是 350cd/m^2 ，电压为 17.5V^[33]

14.5 小结

在本章中,已经展示了使用喷墨打印在具有 QVGA 格式的预定的像素图案沉积 QD 的可行性方法。RGB 印制设备的成功运作表明了喷墨打印方法对于显示应用程序在全彩色 QDLED 的制造中的潜力。然而,为了消除针孔的形成仍然需要进一步优化打印质量,从而从有机层向 QD 进行能量传递最大化,进而提高装置的性能。

致 谢

H. M Haverinen 博士感谢 TEKES (芬兰技术与创新资助协会)、现代光学与光子技术研究生院的资助,以及 Xiaohui Yang 博士和 Rafal Sliz 先生的技术支持。G. E. Jabbour 教授感谢芬兰科学院、芬兰杰教授计划以及 Fuji Dimatix 公司的鼎力支持。作者还感谢 Scott Ageno 先生在亚利桑那州立大学柔性显示器中心提供的图形化基板。

参 考 文 献

1. Tang, C.W. and Van Slyke, S.A. (1987) Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913–915.
2. Lee, J.H., Ho, Y.H., Lin, T.C., and Wu, C.F. (2007) High efficiency fluorescent blue organic light emitting device with balanced carrier transport. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 226–228.
3. Li, R.Z. and Meng, H. (2007) *Organic Light Emitting Materials and Devices*, Taylor & Francis Group, LLC.
4. Xing, Y., Xu, X., Zhang, P., Tian, W., Yu, G., Lu, P., Liu, Y., and Zhu, D. (2005) Carbazole-pyrene based organic emitters for electroluminescent device. *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 169–173.
5. Colvin, V.L., Schlamp, M.C., and Alivisatos, A.P. (1994) Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nat.*, **370**, 354–357.
6. Dabbousi, B.O., Radzilowski, L.H., Thomas, E.L., Bawendi, M.G., and Rubner, M.F. (1998) Electroluminescence from heterostructures of Poly(Phenylene Vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, **83**, 7965–7974.
7. Bergstresser, T.K. and Cohen, M.L. (1967) Electronic structure and optical properties of hexagonal CdSe, CdS and ZnS. *Phys. Rev.*, **164**, 1069–1080.
8. Lawson, W.D., Smith, F.A., and Young, S.A. (1960) Influence of crystal size on the spectral response limit of evaporated PbTe and PbSe photoconductive cells. *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 206–210.
9. Kumar, N., Joshi, M.P., Friend, C.S., and Prasad, P.N. (1997) Organic-inorganic heterojunction light emitting diodes based on Poly (*p*-Phenylene Vinylene/Cadmium Sulfide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1388–1390.
10. Coe, S., Woo, W.K., Bawendi, M., and Bulovic, V. (2002) Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, **420**, 800–803.
11. Coe-Sullivan, S., Woo, W.K., Steckel, J., Bawendi, M., and Bulovic, V. (2003) Tuning the performance of

- hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices. *Org. Electron.*, **4**, 123–130.
12. Coe-Sullivan, S., Steckel, J.S., Woo, W.K., Bawendi, M.G., and Bulovic, V. (2005) Large-area ordered quantum-dot monolayers via phase separation during spin casting. *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1117–1124.
13. Chaudhary, S., Oxkan, M., and Chan, W.C. (2004) Trilayer hybrid polymer-quantum dot light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2925–2928.
14. Zhao, J., Bardecker, J.A., Munro, A.M., Liu, M.S., Niu, Y., Ding, I.K., Luo, J., Chen, B., Jen, A.K.Y., and Ginger, D.S. (2006) Efficient CdSe/CdS diodes using a thermally polymerized hole transport layer. *Nanoletters*, **6**, 463–467.
15. Niu, Y.H., Munro, A.M., Cheng, Y.J., Tian, T., Liu, M.S., Zhao, J., Bardecker, J.A., Plante, I.J.L., Ginger, D.S., and Jen, A.K.Y. (2007) Improved performance from multilayer quantum dot light emitting diodes via thermal annealing of the quantum dot layer. *Adv. Mater.*, **19**, 3371–3376.
16. Bae, W.K., Kwak, J., Park, J.W., Char, K., Lee, C., and Lee, S. (2009) Highly efficient green light-emitting diodes based on CdSe/ZnS quantum dots with a chemical-composition gradient. *Adv. Mater.*, **21**, 1690–1694.
17. Bae, W.K., Kwak, J., Lim, J., Lee, D., Nam, M.K., Char, K., Lee, C., and Lee, S. (2009) Deep blue light emitting diodes based on Cd_{1-x}Zn_x/ZnS quantum dots. *Nanotechnology*, **20**, 075202.
18. Lee, C.H. (2010) MRS Fall 2010, Boston, MA.
19. Zhu, T., Shanmugashundaram, K., Price, S.C., Tuzlylo, J., Zhang, F., Xu, J., Mohny, S.E., Zhang, Q., and Wang, A.Y. (2008) Mist fabrication of light emitting diodes with colloidal nanocrystals quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 023111–023113.
20. Lee, C.L., Nam, S.W., Kim, V., Kim, J.J., and Kim, K.B. (2009) Electroluminescence from monolayer of quantum dots formed by multiple dip-coating processes. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 803–807.
21. Anikeeva, P.O., Halpert, J.E., Bawendi, M.G., and Bulovic, V. (2007) Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer. *Nanoletters*, **7**, 2196–2200.
22. Anikeeva, P.O., Madigan, C.F., Halpert, J.E., Bawendi, M.G., and Bulovic, V. (2008) Electronic and excitonic processes in light-emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots. *Phys. Rev. B*, **78**, 085434–085441.
23. Kim, L., Anikeeva, P.O., Coe-Sullivan, S., Steckel, J.S., Bawendi, M.G., and Bulovic, V. (2008) Contact printing of quantum dot light-emitting devices. *Nanoletters*, **8**, 4513–4517.
24. Steckel, J.S., Snee, P., Coe-Sullivan, S., Zimmer, J.P., Halpert, J.E., Anikeeva, P.O., Kim, L.A., Bulovic, V., and Bawendi, M.G. (2006) Color-saturated green-emitting QD-LEDs. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5769–5799.
25. Mazzeo, R.A., Biasiucci, M., Cingolani, R., and Gigli, G. (2008) White electroluminescence from a microcontact-printing-deposited CdSe/ZnS colloidal quantum-dot monolayer. *Small*, **4**, 2143–2147.
26. Rizzo, A., Mazzeo, M., Palumbo, M., Lerario, G., D'Amone, S., Cingolani, R., and Gigli, G. (2008) Hybrid light-emitting diodes from microcontact-printing double-transfer on colloidal semiconductor CdSe/ZnS quantum dots onto organic layers. *Adv. Mater.*, **20**, 1886–1891.
27. Yoshioka, Y. and Jabbour, G.E. (2006) Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. *Synth. Met.*, **156**, 779–783.
28. Singh, M., Haverinen, H.M., Dhagat, P., and Jabbour, G.E. (2010) Inkjet printing – process and its applications. *Adv. Mater.*, **22**, 673–685.
29. Yoshioka, Y., Calvert, P.D., and Jabbour, G.E. (2005) Simple modification of sheet resistivity of conducting polymeric anodes via combinatorial ink-jet printing techniques. *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 238–246.
30. Hebner, T.R., Wu, C.C., Marcy, D., Lu, M.H., and Sturm, J.C. (1998) Ink-jet printing of doped polymers for organic

- light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 519–521.
31. Calvert, P., Yoshioka, Y., and Jabbour, G.E. (2004) *Learning from Nature How to Design New Implantable Biomaterials: From Biomineralization Fundamentals to Biomimetic Materials and Processing Routes*, Kluwer Academic, p. 169.
 32. Haverinen, H.M., Myllylä, R.A., and Jabbour, G.E. (2009) Inkjet printing of light emitting quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 073108–073110.
 33. Haverinen, H.M., Myllylä, R.A., and Jabbour, G.E. (2010) Inkjet printed RGB quantum dot-hybrid LED. *IEEE J. Disp. Technol.*, **6**, 87–89.
 34. Wood, V., Panzer, M., Chen, J., Bradley, M.S., Halpert, J., Bawendi, M.G., and Bulovic, V. (2009) Inkjet-printed quantum dot-polymer composites for full-color AC-driven displays. *Adv. Mater.*, **21**, 2151–2155.
 35. Xie, R., Kolb, U., Li, J., Basche, T., and Mews, A. (2005) Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/Zn0.5Cd0.5S/ZnS multishell nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7480–7488.
 36. Tekin, E., Holder, E., Kozonaev, D., and Schubert, U.S. (2007) Controlled pattern formation of Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) by ink-jet printing. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 277–284.
 37. Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., and Witten, T.A. (1997) Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389**, 827–829.
 38. Hung, L.S., Tang, C.W., and Mason, M.G. (1997) Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. **70**, 118344–118346.
 39. Jabbour, G.E., Kawabe, Y., Shaheen, S.E., Morrell, M.M., Wang, J.F., Kippelen, B., and Peyghambarian, N. (1997) Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode. **71** (2).

补充书目

Yoshioka, Y. and Jabbour, G.E. (2006) Inkjet printing of oxidants for patterning of nanometer-thick conducting polymer electrodes. *Adv. Mater.*, **18**, 1307–1312.

第 15 章 喷墨打印金属氧化物薄膜晶体管

Jooho Moon 和 Keunkyu Song

15.1 简介

在应用于透明薄膜晶体管 (TFT) 的半导体材料中, 金属氧化物半导体与硅半导体/有机物半导体相比, 由于其较好的材料特性, 包括它的带隙、透明度以及较高的场效应电子迁移率, 引起了较多的关注。金属氧化物半导体能够满足高性能半导体有源层和柔性电子技术低温处理技术相结合的要求^[1-7]。金属氧化物半导体薄膜大多采用真空物理气相沉积技术制备。即使是在接近室温下沟道生长, 氧化物半导体制备的 TFT 的电子迁移率仍可大于 $10 (\text{cm}^2/\text{V})/\text{s}$ ^[8,9]。这些半导体材料虽然被认为是制造 TFT 的新兴材料, 在电子领域有一些非常规的应用, 但是由于真空处理显著增加了制造成本, 提高了技术要求, 因此这种产品尚未能够作为一种较低廉的电子产品得到大面积应用。相反, 溶液处理后的薄膜电晶体, 通过涂层和打印技术相结合的卷绕过程, 可以得到低成本的 TFT 阵列/电路^[6,7,10-12]。特别的, 喷墨打印对半导体层有良好的选择沉积性, 适合于晶体管的大面积打印^[12]。虽然有机半导体透明 TFT 的喷墨打印在文献 [13, 14] 中已被广泛的讨论, 然而金属氧化物透明 TFT 的喷墨打印也是最近才得到了印证。在本章中, 就金属氧化物透明 TFT 喷墨打印的几个基本问题进行了讨论。

15.2 金属氧化物半导体材料

无机半导体通过溶液加工技术可以得到较高性能的器件, 这引起了材料科学界相当大的重视。这些无机半导体包括碳纳米管、硫族化合物半导体、硅及金属氧化物。其中, ZnO 基材料作为通过溶液处理可以得到较高性能的半导体材料, 已经得到了广泛的研究。这些材料很有希望用作 TFT 的通道层, 这样的 TFT 能在空气中稳定存在, 可应用于透明柔性电子工业中^[10-12]。不同于传统的共价半导体电荷转运载体 (即硅), ZnO 基材料含有位移型金属阳离子, 这些阳离子不依赖于原子在空间的排列 (即非晶或结晶)。相邻的大 NS 轨道直接重叠构成阳离子 (在这里, n 是主量子数)^[1,15]。这赋予了这种非晶氧化物半导体 (AOS) 许多诱人的特性, 如透明度好、加工温度低和良好的流动性。如果透明 AOS 应

用于柔性设备,在低温下进行处理就可以得到较高性能的设备。迄今为止,研究的金属氧化物半导体包括 ZnO (氧化锌)、ZIO (锌铟氧化物)、ZTO (锌锡氧化物)、IZTO (铟锌锡氧化物)、GZTO (镓锌锡氧化物)、GZO (镓锌氧化物)、AZO (铝锌氧化物)和 IGZO (铟镓锌氧化物)。

运用石墨对 ZnO 基薄膜进行打印时,通常有两种基本的溶体类型。第一种是将纳米颗粒悬浮其中的胶体分散体。这种纳米颗粒衍生物可以在较低的温度下沉积获得高纯度的结晶薄膜,但由于晶界散射和表面粗糙度的影响,颗粒沉积为颗粒膜,TFT 的性能会受到负面的影响^[16]。另一种是化学溶液,包括溶胶凝胶、金属有机溶液和螯合物。特别是溶胶凝胶方法,该方法能够最好地控制前驱体物质的性质。溶胶凝胶溶液适合各种涂层和打印技术,如旋涂和喷墨打印。溶胶凝胶综合体包括化学前驱体、溶剂以及稳定剂。最近大多的工作集中在将金属氯化物、乙酸盐和乙酰丙酮盐溶解在有机溶剂中(如乙腈、乙二醇甲醚)。加入如甲酰胺、乙酸和乙醇胺稳定剂,可提高前驱体的溶解度和溶液稳定性。

2007 年,Chang 的团队首次展示了采用溶液处理制备的金属-绝缘体-半导体场效应晶体管(MISFET),由 ZIO 的喷墨打印薄膜作为沟道层。之后,他们展示了具有较高场效应迁移率($\mu_{\text{sat}} \approx 30 \text{ (cm}^2/\text{V)}/\text{s}$)的反转交错型铟锌锡氧化物的 TFT,这比先前公布的喷墨打印氧化物晶体管的数据高了一个量级。该前驱体是采用金属氯化物在乙腈中 600°C 退火 1h 得到的^[17,18]。Schneide 等人研究了单来源的锌配合物前驱体,它包含一个脒基配位体,在低温下就能够得到致密的 ZnO 纳米晶。他们采用喷墨打印技术,在聚对苯二甲酸乙酯中 150°C 热固得到了高 300nm、宽 500 μm 的氧化锌。印制线显示出良好的机械稳定性和对聚合物基体良好的粘附性^[19]。最近,Kim 的团队报道,将乙醇胺作稳定剂,二甲基乙醇作溶剂,使用金属醋酸盐和硝酸盐可以制得 IGZO 墨水。采用喷墨打印技术,在 300dpi 的分辨率和 350Hz 的频率下,在 450°C 下空气中退火 1h,得到有源沟道区。采用该方法得到的 IGZO-TFT 的常规反交错结构表现出的导通/关断电流比约为 5×10^4 , μ_{sat} 值约为 $0.03 \text{ (cm}^2/\text{V)}/\text{s}$, 阈值电压约为 6.2V, 亚阈值斜率值约为 $1.50\text{V}/\text{dec}$ ^[20]。

相比于有机溶剂为基础的溶胶凝胶溶液,Meyers 等人^[21]采用基于金属氨络合物的 Zn 氢氧化物前驱体溶液,在低温下制得了结晶 ZnO,这种方法依赖于加速前述的水性前驱体溶液中的 M-OH 的相互作用。水性前驱体的方法可以减少有机配位体的用量,脱水 and 缩合反应后得到平滑且致密的薄膜^[22]。以类似的方法,Feischhacker 等人^[23]用氧化锌粉末和氨水,在对聚萘二甲酸中制得了 ZnO FET。本章作者的团队^[24]也通过将氢氧化锌直接溶解于氢氧化铵溶液中合成得到的水性无机前驱体,在 140°C 下用微波退火的结合方法,制得了电子迁移率的值约为 $1.7 \text{ (cm}^2/\text{V)}/\text{s}$ 的 ZnO TFT。

15.3 喷墨打印相关问题

15.3.1 墨水打印适印性

金属氧化物沉积喷墨打印技术在应用方面的一个主要挑战是找到合适的墨水配方。墨的化学成分和制剂类型不仅决定了液滴喷射特性和稳定性,而且决定了打印图案的质量^[7,17,18,25]。按需喷墨(DOD)的方法是现代工业应用中最常见的方法。该方法精确存放一定数量的功能性墨水,通过施加一个很小的压力,以液滴的形式从一个直径 20~50 μm 的喷嘴中打印在任意表面上^[26,27]。喷射运行机制涉及后面的喷射孔,由于通路中填充有流体,产生了压力波。在该孔的端部,表面张力保持不变,液面呈弯月状。波可以传播对流体的表面张力,从而形成一个小的液滴,并使它从喷嘴喷出。在适当的电压条件下,喷出的流体可以进一步变成较高质量的喷墨单滴。然而,一个适当的压电致压功能性墨水材料的可用性有限。不相称的墨水会导致在喷嘴与液滴之间形成不易断裂的长丝^[28],造成墨水喷射的不稳定,从而会影响打印的位置精度和分辨率以及墨水的适印性。现今已经开始喷墨打印流体动力学研究^[29-32],同时喷墨动力学的原子论理论也正在形成^[33,34]。

黏度、密度和表面张力是打印流体的重要物理参数。在给定的电压下,流体的这些性质会影响滴落形成机制和随后的液滴尺寸。这种喷墨打印行为的特点与奥内佐格(Ohnesorge)数(Z)的逆有关,它涉及黏度、表面张力及流体的密度。综合考虑了打印的几个特征,包括单液滴成形性、最小间隔距离、位置精度和最大允许的喷射频率后,重新定义可打印范围的 Z 值,即 $4 \leq Z^{-1} \leq 14$ 。流体 Z^{-1} 值(低于 4)时,液滴形成时产生长寿命细丝,单液滴产生的时间也较长,降低了定位精度和打印分辨率。具有较高的 Z^{-1} 值流体(高于 14)也不合适喷绘打印,因为它们不能形成单一的液滴。这些低黏度流体的黏性耗散较小,容易造成液滴喷射。大振荡动能和高表面张力导致迅速下降的液滴上会产生分离退丝,形成并不需要的丝团。合适的喷墨打印范围代表流体是否可以稳定地和准确地通过喷墨进行打印。

对于金属氧化物的溶胶凝胶溶液,其 Z^{-1} 值落入可打印范围内,这意味着所述的溶胶凝胶前驱体溶液是易于进行喷墨打印的。然而,含水的碱性前驱体在进行打印时,具有较高的表面张力。另外,氨的蒸发可能导致喷射变得不稳定。加入异丙醇(IPA)可以在一定程度上改善墨水的可喷射性。如图 15.1a 所示,IPA 加入含水氧化锌的前驱体,可以提高喷墨的稳定性。受控表面张力在 IPA 加入前驱体中,可以使丝线断开,形成大小、形状和间距都相等的球形小液滴。氧

化锌水溶液前驱体中加入氨水,会导致一些不稳定球形液滴的形成和非直线的液滴喷射。当放置基板时,IPA 加入前驱体可以进行精确沉积,而氨系水溶液的 ZnO 前驱体液滴的滴落位置则会偏离,如图 15.1b 所示。喷墨打印设备的性能显著依赖于沟道层在源极/漏极电极之间形成的方式。当该打印点位置偏离中心时,创建的设备参数的波动是非均匀性的,沉积的圆形薄膜在沟道层和电极上就会较厚。只有在良好控制的条件下,才有可能大面积打印 TFT 阵列。然而,应该指出的是,如图 15.2 所示,IPA 的电气性能会下降。加入 IPA 的前驱体制造的旋涂氧化锌通道为基础的 TFT 在 200°C 下在空气中退火。结果表明,这种方法制造出的 TFT 具有较高的 V_{th} 值,滞后性也增加,与其水性前驱体衍生物相比,具有较低的流动性。这种性能下降是由于在 IPA 存在的环境下,IPA 会抑制冷凝和结晶过程,从而导致较高密度的缺陷并降低了其性能^[21]。

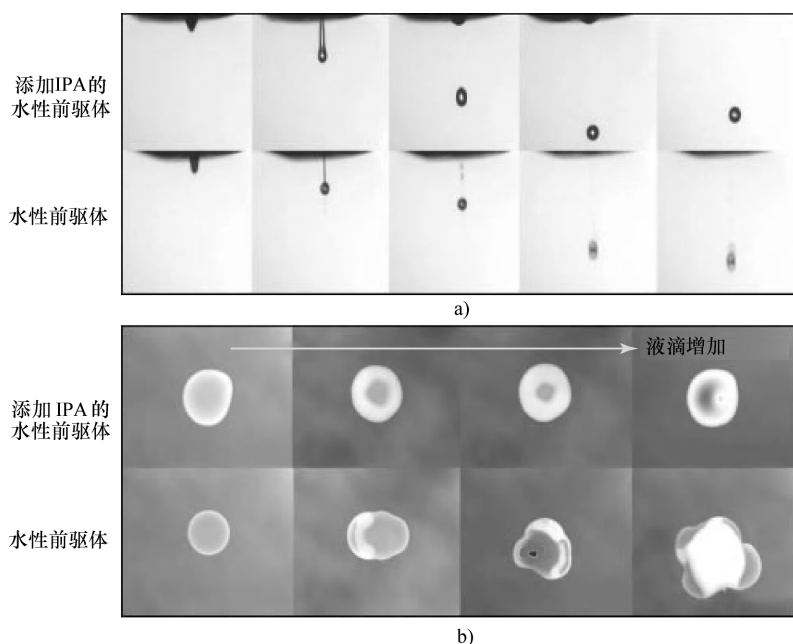


图 15.1 a) 具有代表性的不同液滴滴落的一系列图片: 水的氧化锌前驱体和加入了 IPA 的水的 ZnO 前驱体; b) 喷墨打印的 ZnO 的光学图像前驱体点: 在相同的地方滴了 1~4 滴液滴的数量。喷墨头的喷嘴直径为 $30\mu\text{m}$, 液滴的喷射通过施加 25~28V 脉冲, 频率为 1400Hz, 基板不预热

15.3.2 基板预热温度影响

打印晶体管性能高度依赖于该膜的形态和半导体-电极/半导体-电介质界面的质量, 打印条件如可湿性和栅极电介质的表面温度, 对质量的影响很显著。

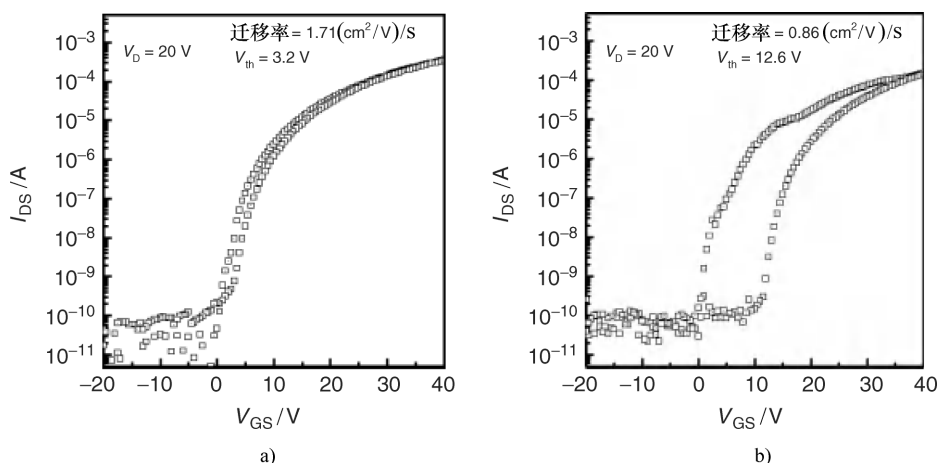


图 15.2 两种不同的旋涂晶体管流体的传输参数 (SiO_2/n^{++} 硅基板被用作电介质和常见的栅极。在 200°C 下, 对 ZnO 层进行退火 30min。铝的源/漏极采用蒸发器沉积)
a) 氨系水溶液的 ZnO 前驱体 b) 添加了异丙醇 (IPA) 的氧化锌水性前驱体

特别是载体的电荷传输发生在半导体层, 由此打印的半导体层应具有良好的成膜均匀性, 栅极介电层也应具有较好的一致性, 载流子迁移率和阈值电压, 这些在确定设备性能中起到了关键作用。半导体墨水应在源极/漏极的中心进行稳定地喷射, 得到精确的沉积电极以及润湿的电极表面和介电并相连接的异质界面。对打印墨滴进行干燥时, 还应当对基片进行预热, 以确保形成的沟道层介质均匀, 并具有最佳的厚度。

在单液滴的 ZTO 溶胶凝胶溶液喷墨打印之前, 使用 IPA 清洗 SiO_2 (栅极电介质) / n^{++} Si 基板, 然后预热到 50°C 或 80°C , 如图 15.3 所示, 在 50°C 时, 点状的沉积物导致厚度的沉积呈波动状态, 形成一个所谓的“咖啡环”图案。这些点的直径为 $490\mu\text{m}$, 峰-谷高度约为 70nm 。基板温度的增加导致形成的点状图案较小, 尺寸均匀性更好。在 80°C 下, 点直径约为 $300\mu\text{m}$, 峰-谷高度约为 60nm 。因为 2-甲氧基乙醇的溶剂具有低表面张力 (31.8mN/m), 因此, 采用溶胶凝胶墨水润湿的 IPA 对 SiO_2/n^{++} 硅表面进行清洗较好。液滴扩展出去, 撞击在基板上, 随后被钉扎在接触线上。如果溶剂在产生这种作用之前加热基板, 使其快速蒸发, 这种咖啡环效应就可以被抑制。如图 15.3a 所示, 增加基板的预印本温度从 50°C 到 80°C 在一定程度上降低了偏析现象, 但并不会完全消除。进一步增加基板温度是不希望因为过早蒸发而导致喷嘴的不稳定。

不同的表面能产生的沉积图案有着明显的不同。疏水六甲基二硅氮烷 (HMDS) 中的液滴置于蒸发处理过的 SiO_2/n^{++} Si 基板上, 形成了圆顶形的沉积物 (50°C 下处理, 高度约为 850nm , 宽度约为 $140\mu\text{m}$), 但没有产生咖啡环效应 (见图 15.3b)。增加基板预印本温度, 可以得到图案较小、高度略高的圆顶

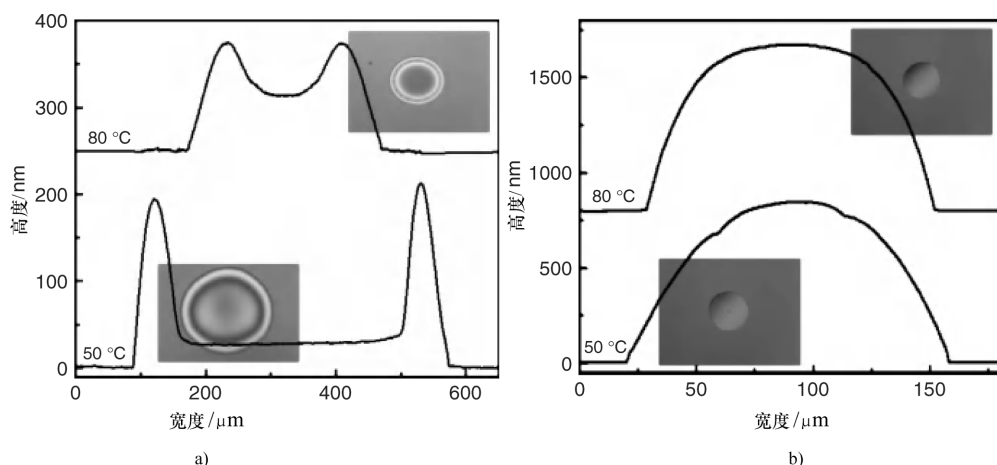


图 15.3 喷墨打印的单液滴墨水的二维剖面

a) 50℃和80℃下 IPA 清洗的 $\text{SiO}_2/\text{n}^{++}\text{Si}$ 硅 b) 50℃和80℃下, HMDS 处理过的 $\text{SiO}_2/\text{n}^{++}\text{Si}$ 基板

形图案。液滴置于氧化的 HMDS 处理过的二氧化硅（栅极电介质）和钢锡（ITO）（源/漏极）上，其表面保持半球形状，且接触角较大（大约为 46° ）。较厚的液体层中的接触线处的液体均匀存在，而缓慢的蒸发则发生在整个液体/气体界面上。在这样的情况下，接触线不是固定的，而是像液滴一样收缩，并保持半球形状^[35,36]。随着溶剂的慢慢挥发，悬浮于溶剂中的液滴逐渐浓缩，形成无偏析的圆顶形状。

在一个 IPA 清洗或 HMDS 清洗的 $\text{SiO}_2/\text{n}^{++}\text{Si}$ 基板上，使用底栅，底接触结构制造了晶体管，并使用 ITO 源/漏极，通过喷墨打印技术，表面预热到 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ ，形成了电极预图案。喷墨打印后，干燥层在空气中 500°C 进行退火以除去有机物质，并使金属盐分解。可以观察到，当基板的润湿性和预热温度不同时，该装置的性能也会有明显的不同，如图 15.4a 所示。沟道层在 ITO 源极/漏极之间的形成方式决定了 IPA 清洗表面上的喷墨打印器件的性能。表面温度的不同引起了打印沟道厚度的不同，这对于晶体管的性能起到了决定作用。预热至 50°C 喷墨打印，在 80°C 时，液滴扩展的速度更快一些，形成了较大的打印圆点，在电极之间形成的沟道也更薄（大约 25nm ）。与此相反，与打印在预热 50°C 的基板上的设备相比，预热到 80°C 时，基板上打印的设备的性能更加优异。如图 15.4a 所示。在 80°C 下，喷墨打印的 TFT 的流动性和导通电流分别为 $0.58 (\text{cm}^2/\text{V})/\text{s}$ 和 $6 \times 10^{-5} \text{A}$ 。在 50°C 的条件下，这两个参数要较低（分别为 $0.30 (\text{cm}^2/\text{V})/\text{s}$ 和 $3 \times 10^{-5} \text{A}$ ）。电性能的这种差异是由于在该 ZTO 活性层厚度的不同引起的（在 50°C 和 80°C 时，厚度分别为 25nm 和 50nm ）。这表明溶胶凝胶衍生的 ZTO 有源层具有最佳膜厚度，为 $40 \sim 50\text{nm}$ 。截止电流与活性层的厚度成比

例增大，但流动性和导通电流达到最大值，这是因为有效信道厚度是固定的。

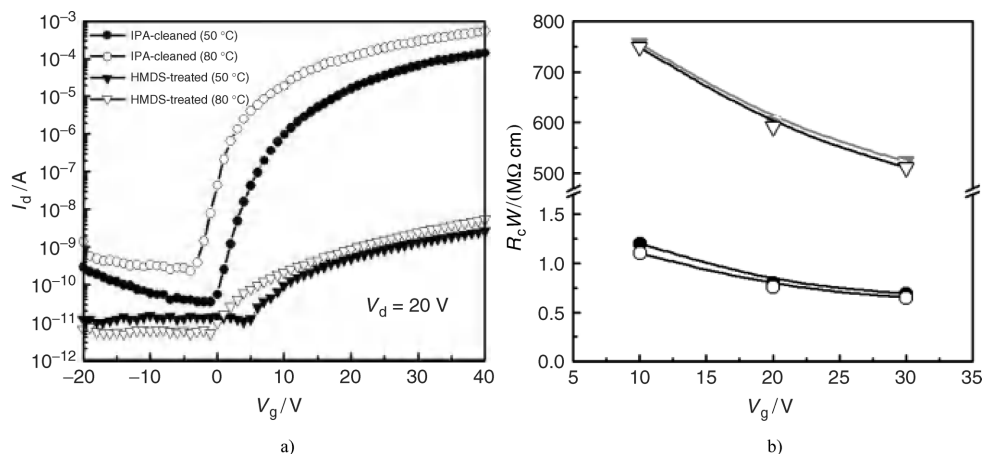


图 15.4 a) 不同的表面的条件下构造一个函数将预热基板温度和 b) 信道宽度归一化的接触表面不同的条件下，基板温度下制作的元件的电阻的喷墨打印晶体管的传输特性。由传输线法 (TLM)，将其绘制为沟道长度的函数的装置所获得的接触电阻 (引用自参考文献 [25])

喷墨打印设备的性能受表面润湿性的影响非常显著。打印在经 HMDS 处理的表面的晶体管与打印在 IPA 清洗的表面的晶体管相比较，尽管沟道层足够厚 (大约为 850nm)，但是前者仍显示出极差的电气性能 (见图 15.4a)。在 50 °C 的预热温度下，迁移率和导通电流分别为 0.003 (cm^2/V)/s 和 3×10^{-9} A。在 80 °C 的预热温度下，分别为 0.016 (cm^2/V)/s 和 5×10^{-9} A。此外，根据接触限的性能，表明在低的源极/漏极特征区域，ITO/ZTO 接口为非欧姆接触。与此相反，IPA 清洗表面上喷墨打印的两个晶体管的接触电阻却很低。推测导致这种情况存在的原因是打印在 HMDS 处理过的表面上的器件电极之间的接口出现了问题。在半导体层 - 电极之间的界面问题是由电荷载体注入引起的，这是由于接触电阻较大引起的障碍，从而导致器件的性能较差。通过传输线法 (TLM) 分析栅电压的函数，获得了沟道宽度归一化的接触电阻 ($R_c W$)，如图 15.4b 所示。对于打印在 HMDS 处理过的表面的 TFT，当栅极电压从 10V 提高到 30V 时，接触电阻值从 $500\text{k}\Omega$ cm 提升到了 $750\text{k}\Omega$ cm。这些值比在 IPA 清洗表面喷墨打印晶体管的值要大 ($0.6 \sim 1\text{k}\Omega$ cm)。设备的性能表现与接触电阻值之间有良好的相关性 (见图 15.4a)。

电荷载体注入会受到物理非相干接口或活性层和有源/漏极之间多相电子错配的影响。考虑到 HMDS 涂覆的 ITO 电极具有 $4.3 \sim 5.2\text{eV}$ 的功函数，它很可能会很好地与 ZTO 半导体 (约为 4.5eV) 相匹配，并且可以形成一个低接触电阻接

口。因此，可以知道，非均相高能失配并不是接触电阻大的原因。通过扫描电子显微镜（SEM）对半导体电极界面的横截面进行观察，可以直接观察到界面的物理形态。打印在 IPA 清除面的 ZTO 半导体层是 ITO 电极和 SiO_2 电介质的相干接口（见图 15.5）。与此相反，打印在 HMDS 处理过的表面上的薄膜有许多大的不连贯的孔隙。特别是，在 ZTO 源层和 HMDS 处理过的 ITO 源/漏极之间发现了大孔隙的存在，而不是在接口与二氧化硅绝缘层之间。这种微观结构的证据明确支持大的接触电阻是由物理非相干接口导致的这一概念。在 TFT 的接触电阻与底接触配置主要由活性层与电极的界面质量确定，而不是由与该电介质之间的界面质量。HMDS 处理似乎对打印氧化物晶体管产生不良的影响。当非润湿半导体墨水被打印在一个大的接触角的表面上时，随着墨水的迅速喷出并干燥，空气可能被困在 ITO 电极和二氧化硅之间的台阶中，这反过来又导致不连贯接口的形成。在喷墨打印过程中，为了使墨水润湿的两个电极和电介质具有良好的表面，必须仔细地控制表面能。观察结果清楚地表明，表面能和基板温度在电极和沟道层的相干界面的形成过程中发挥重要作用，这反过来又影响装置的性能。

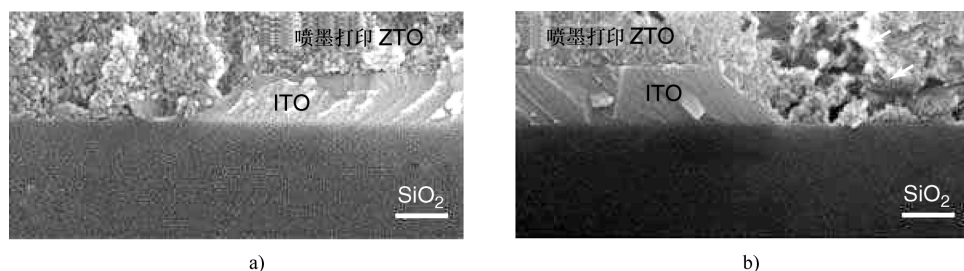


图 15.5 SEM 图像示出的是喷墨打印 ZTO 晶体管沟道区的横截面。箭头指示孔。

打印时将基板预热到 80°C 。比例尺为 100nm （引用自参考文献 [25]）

a) IPA 清洗过的基板 b) HMDS 处理过的基板

15.4 退火过程中液相到固相的转化

从溶液中沉积氧化物薄膜的基本挑战是可溶性前驱体到致密固体的转化^[38]。喷墨打印工艺之后，薄膜经过热处理过程去除残留的有机物质，致密化（消除残余孔隙）有时也会发生结晶。去除有机物步骤的一般温度在 $200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。随着溶剂从膜上去除，薄膜开始变得干燥，精细尺度孔隙开始形成。在与溶剂残留孔隙的界面处，接口的压力显著增大。这些压力增加了毛细管压力，从而引起了收缩，这些力是结构倒塌的一个实际的驱动力，进而导致了薄膜的致密化。随着膜塌陷，不同的前驱体上的反应性基团中的分子在膜中更紧密地接触，这导致额外缩合反应的发生。随着温度的升高，前驱体中有机物基团去除的速率也更快。一旦大块的有机材料从膜中去除，无机非晶态物质的结构自由体积

也会降低。这种结构性松弛导致了膜的连续致密化。最后, 经过形核与生长过程, 形成晶体。

几个研究小组已经报道溶液处理氧化物半导体的 TFT, 主要基于溶胶凝胶衍生的 ZnO 的相关材料。虽然他们的设备性能与他们的真空沉积的相对应, 他们在 400℃ 以上的温度进行高温退火^[6,7,39,40], 从溶液中产生了纯相的金属氧化物。大多数金属前驱体在溶胶凝胶化过程中包含有机官能团, 这些有机官能团对前驱体的溶解很有必要。在金属前驱体经热转换形成致密金属氧化物之前, 有机成分必须经过完全的分解。任何剩余的有机残留物都会对该装置的性能产生不利的影响, 即使是一个电荷陷阱位点。因此, 该有机组分的热解温度是确定该溶液中衍生氧化物的 TFT 可以工作的最低温度的关键因素。

ZTO 溶胶凝胶溶液的热分析表明, 退火温度超过 500℃ 时, 可以清晰地分辨出该半导体的特性, 如图 15.6a 所示。低于此温度时, 溶剂和有机残留物会在电荷载体累积, 会障碍导带中的传输。电性能测试表明, 在 300℃ 和 400℃ 下退火的 ZTO 层状结构表现为绝缘体, 而不是作为半导体, 而在 500℃ 下退火的 ZTO 晶体管呈典型 n 沟道晶体管的电特性, 如图 15.6b 所示。由于高退火温度 (400℃ 以上) 会分解有机物添加剂, 因此在一般情况下, 溶胶凝胶衍生的材料的基板是低成本和不相容的柔性塑料材料。

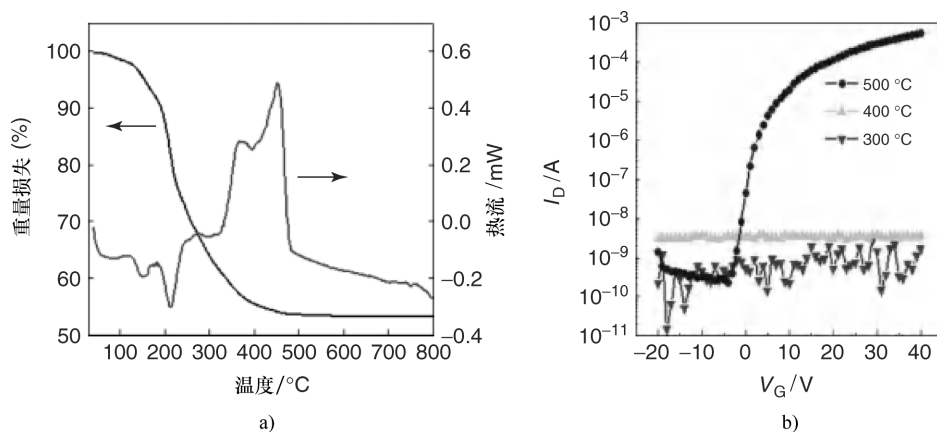


图 15.6 a) ZTO 溶胶凝胶前驱体的热重分析 (TGA) 和差示扫描量热 (DSC) 曲线。在 ZTO 前驱体中的锡浓度为 30mol% ; b) 300 ~ 500℃ 退火温度下, 晶体管的 ZTO 层传输特性曲线 (引用自参考文献 [6])

对于高品质的电子应用, 氧化物薄膜必须在缩合过程中保持较好的密度、均质性以及均匀性。稳定的试剂或表面封端基团的存在, 产生了高能量势垒, 从而阻止在低温下转化为固体氧化物, 促进大表面积、多孔和粗糙薄膜的生成。溶液沉积方法的不同 (旋涂与喷墨打印), 经溶液处理的半导体的微观结构也不相同。图 15.7 示出了通过旋涂和喷墨打印制造的典型器件的电特性。观察两个相

似器件的电学特征。这些 TFT 用作 n 型沟道增强模式器件。在低电流的源极/漏极偏压指示显示, ITO/ZTO 界面有良好的欧姆接触。这些器件的饱和迁移率在 $0.5 \sim 0.7 \text{ (cm}^2/\text{V)}/\text{s}$, 开/关电流的比率为 $10^6 \sim 10^7$, 亚阈值斜率为 $1.5 \sim 1.7\text{V}/\text{dec}$ 。喷墨打印的晶体管的开/关电流比略高, 这是由于选择性沉积的直径为 $230\mu\text{m}$ 的半导体层的寄生电流较小。

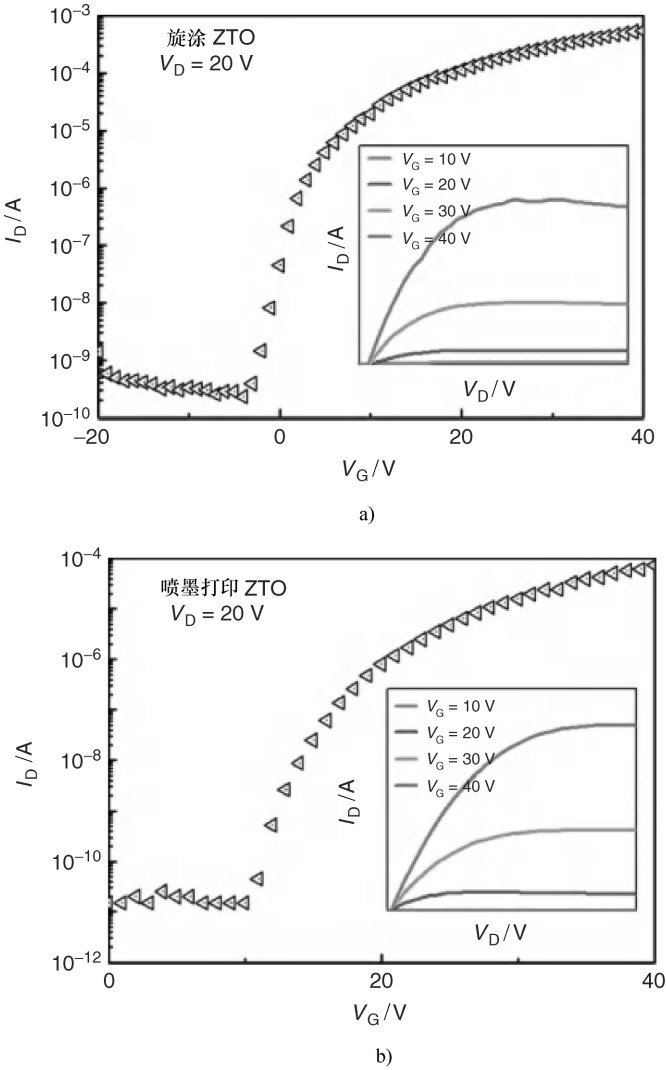


图 15.7 ZTO 晶体管的典型的传输和输出特性曲线

a) 旋涂制成 b) 喷墨打印形成 (引用自参考文献 [11])

喷墨打印 ZTO – TFT 器件产生偏置应力的效果类似于在旋涂制备中观察到的, 但 V_{th} 偏移的大小变化取决于溶液沉积的方法 (见图 15.8)。喷墨打印 TFT

处于其偏置应力诱发作用场中，其最大的偏移量约为 19.0V。不管该设备的制备方法是怎样的，即使是在偏置应力场作用下，其亚阈值斜率都不发生变化，如图 15.8b 所示。两个器件利用相同的原材料和电介质，因此其稳定性的不同，很可能归因于溶液沉积法引起的薄膜微观结构的变化。各薄膜的堆积密度卢瑟福背散射分析（RBS）与从横截面 SEM 图像估计出各薄膜的堆积密度以及各膜的厚度。旋涂膜的面密度约为 4.3×10^{17} 原子/cm²，喷墨打印膜的面密度约为 3.7×10^{17} 原子/cm²，喷墨打印形成的膜的致密度较小，这很可能是由于在膜的形成过程中，剪切力较低导致的。

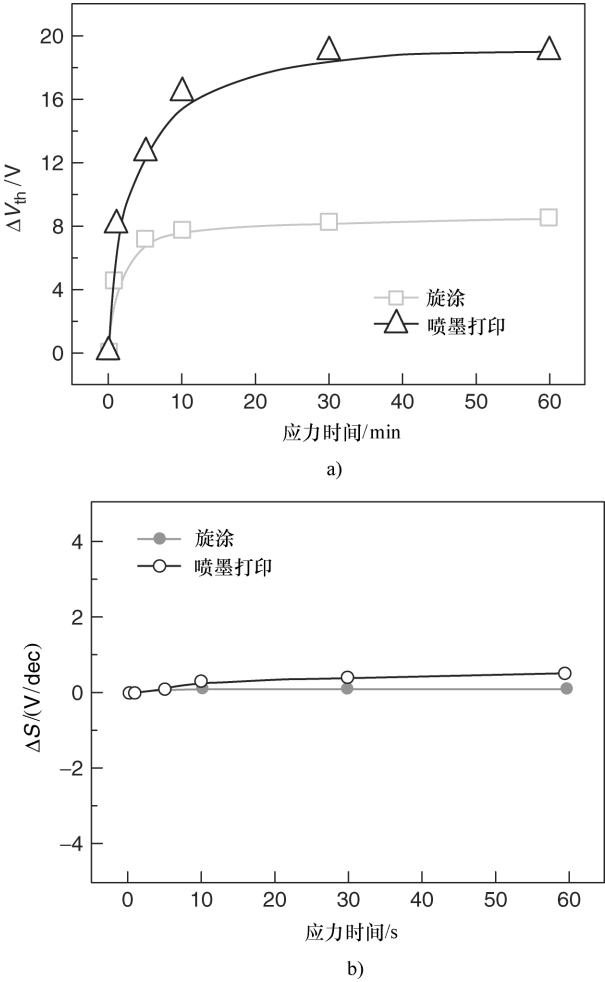


图 15.8 旋涂和喷墨打印 ZTO-TFT 的稳定性（引用自参考文献 [11]）

- a) 电压偏置的应力持续时间的函数，时间的阈值是 20V 的栅极偏压
b) 亚阈值斜率的变化，作为偏置应力的持续时间函数

采用高分辨透射电子显微镜（HRTEM）观察薄膜的显微结构，明显看到获得的薄膜的致密度不同。图 15.9 同时给出了旋涂和喷墨打印 ZTO 薄膜的横截面图像。这种薄膜都是无定形的，这揭示了不均匀密度薄膜在纳米尺度的一个特殊性质。一般来说，透射电子显微镜（TEM）观察的结果显示，薄膜是一个非均匀的结构，在非晶结构的部分区域，密度的变化较大。这表明，在致密化过程中，密度较小纳米区域转换成 $3 \sim 5\text{nm}$ 的孔隙。HRTEM 的结果清楚地显示，旋涂和喷墨打印的薄膜，密度差异明显，这从图像对比中可以确定。这种膜密度的差异可以归因于偏置-应力作用的结果。喷墨打印薄膜在信道/信道，或信道/绝缘体界面形成的纳米孔隙，将成为用于价电子的捕获位点，从而造成设备的不稳定。

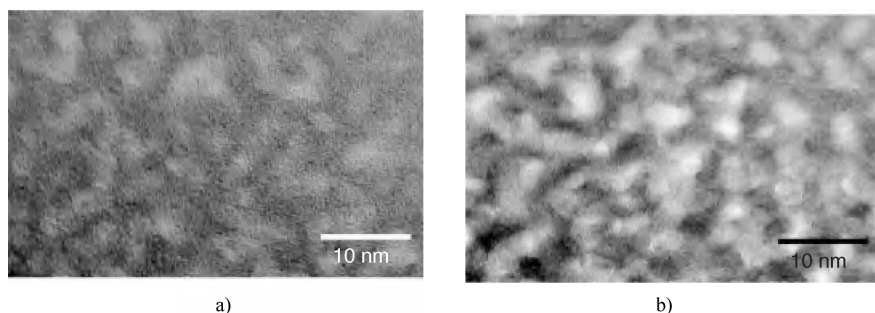


图 15.9 HRTEM 图像显示的溶胶凝胶衍生 ZTO 薄膜微结构

a) 旋涂制备 b) 喷墨打印（引用自参考文献 [11]）

15.5 全氧化物无定形晶体管

通过控制掺杂水平和掺杂类型，可以使用具有透光性的 n 型半导体对 ZnO 系材料的电性质在一定范围内进行调整。这种多功能性使得这些材料可以用于透明电极、平板显示器半导体和太阳能电池^[41]。当 TFT 中两个金属电极和总线线路是透明的时，例如孔径比超过 20% 时，可以改善 15in 的液晶显示器的扩展图形阵列（XGA）。迄今为止，大部分的工作都集中在透明的 ZnO 系材料真空沉积的透明电极与不透明金属电极之间的活性通道上。已经证明溶液处理可以得到所有的氧化物透明晶体管。溶胶凝胶衍生的 ZnO 材料的电性能可以由控制金属和半导体的掺杂量和掺杂类型来实现。在顶部接触的高性能的 n 型 TFT 是通过在喷墨打印制造的 ZIO 源/漏极的顶部旋涂 ZTO 半导体而制成的，如图 15.10 所示。溶液法制备的透明 TFT 表现出的场效应是 $1.02 (\text{cm}^2/\text{V})/\text{s}$ ，开/关电流比约为 10^7 ，阈值电压约为 5.69V，亚阈值电压为 0.52V/dec，这与真空沉积的 ZTO-TFT 铝电极的性能相似。

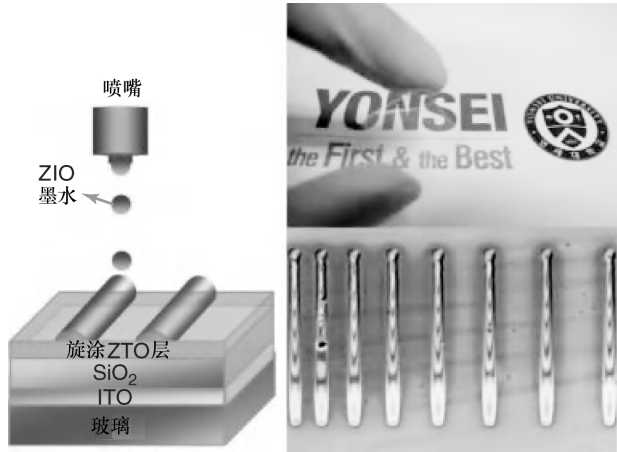


图 15.10 溶液处理的所有的氧化物透明晶体管。金属和半导体选择性掺杂的溶胶凝胶衍生 ZnO 材料电学性能。旋涂氧化锌锡 (ZTO) 半导体与喷墨打印氧化铟铟 (ZIO) 集成电极得到了一个透明的 TFT，它具有较高的性能和良好的透明性 (约为 90%) (引用自参考文献 [7])

使用 HRTEM 观察溶液处理的喷墨打印 ZIO 电极的 ZTO 半导体剖面显微组织。该喷墨打印的氧化物电极与氧化物半导体形成相干接口，如图 15.11 所示。打印的 ZIO 电极和旋涂 ZTO 半导体的厚度分别为 95nm 和 57nm。这种薄膜都是非晶态的，这表示不均匀密度纳米尺度的薄膜具有一种特殊功能。放大 HRTEM 照片提供了该溶液处理半导体和电极层的详细结构信息。ZTO 半导体是无定形的，这可以由其快速傅里叶变换 (FFT) 图像来证明。与此相反，在喷墨打印 ZIO 电极是一个嵌入了 2 ~ 3nm 的氧化铟纳米晶的准晶体相构成，证实了在 FFT 图像中的出现的点和环。

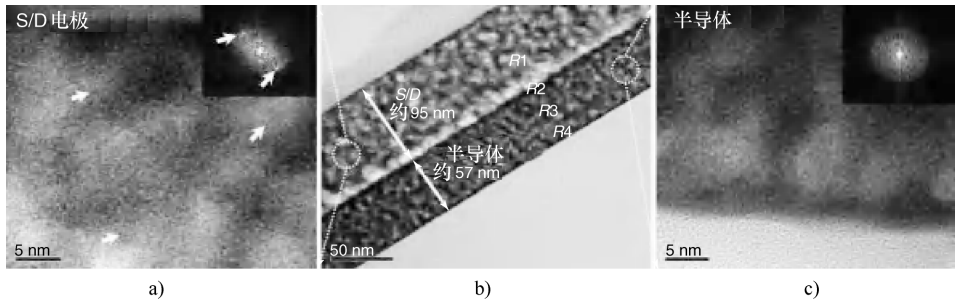


图 15.11 HRTEM 图像 (b) 显示的是旋涂在 ZTO 半导体上的喷墨打印 ZIO 电极的横截面。放大的高分辨率透射电子显微镜图像 (a) 示出了喷墨打印的 ZIO 非准晶相，纳米晶体嵌入其中。旋涂的 ZTO 半导体为非晶相，如图 (c) 的高分辨率图像，为旋涂 ZTO 半导体非晶相。这些图是 FFT 中得到的图像 (引用自参考文献 [7])

此外为了拥有更好的透明度和简单起见，采用的溶液处理的方式得到的 ZnO 系透明 TFT 的优点是，相似的部件材料允许化学性质和电性能积极良好匹配表面的形成。喷墨打印 ZIO 在旋涂 ZTO - TFT 上，得到的产品输出特性明确，其具有饱和的截止区和漏电流，并且在低漏电压下，电极的输出特性显示出良好的接触性能。溶液处理法加工 ZIO 电极和半导体 ZTO 的工作电压分别是 4.50eV 和 4.35eV，这是通过开尔文探针测量确定的。考虑到小的功函数差，预计喷墨打印 ZIO 与旋涂 ZTO 欧姆接触形成的电子载流子可以很容易地注入到半导体中^[42]。该集成的 ZnO 系材料组，包括电极和半导体，这样可以解决接触问题。在 500℃ 下对打印在半导体的氧化物电极进行退火，在这期间，可能会出现接口的扩散。跨越接口的组成分布可以通过能量色散 X 射线谱（EDS）来测定。表 15.1 总结了薄膜材料从图 15.11 所示的四个不同的区域获得的成分。根据 EDS 分析，约 4at% 的铟从电极扩散到半导体层。铟扩散允许更好地控制在电极/半导体界面的能量水平，对铟的扩散非常有用。扩散铟增加了载流子迁移率，因为铟掺杂到 ZTO 是作为异价掺杂。载流子迁移率在接口处增强，有助于形成良好的电接触。通过降低电阻，可以使界面匹配的活性增强，这反过来又使器件产生了优异的性能。

表 15.1 化学成分分析结果（原子百分比）横跨的喷墨打印 ZIO/旋涂 ZTO 半导体的表面从能量色散 X 射线（EDX）谱结果

区域	O	Zn	In	Sn
R1	61.6	17.8	19.4	1.2
R2	62.4	24.5	5.5	7.6
R3	66.3	21.7	4.3	7.7
R4	61.9	25.8	1.9	10.3

注：引用自参考文献 [7]。

15.6 小结

本章对金属氧化物晶体管的制备过程作了简要的概述。打印晶体管性能高度依赖于薄膜的形态，同时也依赖于半导体的电极和半导体 - 电介质接口的质量。半导体墨水应稳定地在源/漏极的中心进行精确地喷射沉积在应当润湿电极和电介质井的表面，以实现相干异构接口的形成。打印墨滴也应该通过基板的预热来进行干燥，以确保沟道层均匀，同时具有最佳的厚度。此外，喷墨打印金属氧化物晶体管与旋涂的相比，具有较大的阈值电压偏移。微观结构分析表明，偏移压力的不稳定性可以归因于在喷墨打印的沟道层，存在着更高浓度的纳米孔隙。喷

墨打印的全透明氧化物晶体管也可印证这一点。溶胶凝胶衍生的 ZnO 材料的电性能, 可通过金属、半导体的掺杂, 并控制掺杂量和掺杂类型来控制。ZnO 系电极和半导体的集成可以解决接触的问题。在 ZIO 电极退火时, 铜扩散入 ZTO 通道, 提高了电荷载流子浓度, 这有助于在较低的接触阻力下形成良好的电接触。喷墨打印的金属氧化物半导体可以降低过程中的温度并改善设备的性能, 这很可能使这种氧化物薄膜得到广泛应用。在未来, 喷墨打印的全金属氧化物也许可以实现透明的、柔性氧化物器件的制备。

参 考 文 献

1. Nomura, K., Ohta, H., Takagi, A., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H. (2004) *Nature*, **432**, 488.
2. Kumomi, H., Nomura, K., Kamiya, T., and Hosono, H. (2008) *Thin Solid Films*, **516**, 1516.
3. Fortunato, E., Barquinha, P., Pimentel, A., Gonçalves, A., and Martins, R. (2007) *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, **1**, R34.
4. Fortunato, E., Barquinha, P., Pimentel, A., Gonçalves, A., Marques, A., Pereira, L., and Martins, R. (2005) *Thin Solid Films*, **487**, 205.
5. Fortunato, E., Barquinha, P., Pimentel, A., Gonçalves, A., Marques, A., Pereira, L., and Martins, R. (2005) *Adv. Mater.*, **17**, 590.
6. Jeong, S., Jeong, Y., and Moon, J. (2008) *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11082.
7. Song, K., Kim, D., Li, X.S., Jun, T., Jeong, Y., and Moon, J. (2009) *J. Mater. Chem.*, **19**, 8881.
8. Kumoni, H., Nomura, K., Kamiya, T., and Hosono, H. (2008) *Thin Solid Films*, **516**, 1516.
9. Carcia, P.F., McLean, R.S., Reilly, M.H., and Nunes, G. Jr. (2003) *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1117.
10. Song, K., Noh, J., Jun, T., Jung, Y., Kang, H., and Moon, J. (2010) *Adv. Mater.*, **22**, 4308.
11. Jeong, Y., Song, K., Kim, D., Koo, C.Y., and Moon, J. (2009) *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H808.
12. De Gans, B.J., Duineveld, P.C., and Schubert, U.S. (2004) *Adv. Mater.*, **16**, 203.
13. Lim, J.A., Lee, W.H., Lee, H.S., Lee, J.H., Park, Y.D., and Cho, K. (2008) *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 229.
14. Noh, Y.Y., Zhao, N., Caironi, M., and Sirringhaus, H. (2007) *Nature Nanotechnol.*, **2**, 784.
15. Martins, R., Barquinha, P., Pereira, L., Ferreira, I., and Fortunato, E. (2007) *Appl. Phys. A*, **89**, 37.
16. Adamopoulos, G., Bashir, A., Wobkenberg, P.H., Bradley, D.D.C., and Anthopoulos, T.D. (2009) *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 133507.
17. Lee, D., Chang, Y., Hermann, G.S., and Chang, C. (2007) *Adv. Mater.*, **19**, 843.
18. Lee, D., Han, S., Herman, G.S., and Chang, C. (2009) *J. Mater. Chem.*, **19**, 3135.
19. Schneider, J.J., Hoffmann, R.C., Engstler, J., Soffke, O., Jaegermann, W., Issanin, A., and Klyszcz, A. (2008) *Adv. Mater.*, **20**, 3383.
20. Kim, G.H., Kim, H.S., Shin, H.S., Ahn, B.D., Kim, K.H., and Kim, H.J. (2009) *Thin Solid Films*, **517**, 4007.
21. Meyers, S.T., Anderson, J.T., and Keszler, D.A. (2008) *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17603.
22. Meyers, S.T., Anderson, J.T., Hong, D., Hung, C.M., Wager, J.F., and Keszler, D.A. (2007) *Chem. Mater.*, **19**, 4023.
23. Fleischhaker, F., Wloka, V., and Hennig, I. (2010) *J. Mater. Chem.*, **20**, 6622.

24. Jun, T., Song, K., Jeong, Y., Woo, K., Kim, D., Bae, C., and Moon, J. (2011) *J. Mater. Chem.*, **21**, 1102.
25. Kim, D., Jeong, Y., Song, K., Park, S., Cao, G., and Moon, J. (2009) *Langmuir*, **25**, 11149.
26. Le, H.P. (1998) *J. Imaging Sci. Technol.*, **42**, 49.
27. Jang, D., Kim, D., and Moon, J. (2009) *Langmuir*, **25**, 2629.
28. Gans, B.-J., Kazancioglu, E., Meyer, W., and Schubert, U.S. (2004) *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 292.
29. Dong, H., Carr, W.W., and Morris, J.F. (2006) *Phys. Fluids*, **18**, 072102.
30. Xu, Q. and Basaran, O.A. (2007) *Phys. Fluids*, **19**, 102111.
31. Zhang, X. and Basaran, O.A. (1995) *Phys. Fluids*, **7**, 1184.
32. Notz, P.K., Chen, A.U., and Basaran, O.A. (2001) *Phys. Fluids*, **13**, 549.
33. Li, F.I., Leo, P.H., and Barnard, J.A. (2008) *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14266.
34. Lugli, F. and Zerbetto, F. (2008) *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10616.
35. Park, J. and Moon, J. (2006) *Langmuir*, **22**, 3506.
36. Ko, H.-Y., Park, J., Shin, H., and Moon, J. (2004) *Chem. Mater.*, **16**, 4212.
37. Shimura, Y., Nomura, K., Yanagi, H., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H. (2008) *Thin Solid Films*, **516**, 5899.
38. Schwartz, R.W. and Narayanan, M. (2009) in *Solution Processing of Inorganic Materials* (ed. D.B. Mitzi), Wiley-VCH Verlag GmbH, New Jersey.
39. Chang, Y.-J., Lee, D.-H., Herman, G.S., and Chang, C.-H. (2007) *Electrochem. Solid State Lett.*, **10**, H135.
40. Ong, B.S., Li, C., Li, Y., Wu, Y., and Loutfy, R. (2007) *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2750.
41. Özgür, Ü., Alivov, Ya.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Dodan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., and Morkoç, H. (2005) *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301.
42. Kagan, C.R. and Andry, P. (2003) *Thin-Film Transistors*, Marcel Dekker, New York.
43. Sato, A., Abe, K., Hayashi, R., Kumomi, H., Nomura, K., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H. (2009) *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 133502.

第 16 章 喷墨打印制备印制电路板

Thomas Sutter

16.1 简介

印制电路板（PCB）几乎是所有的电子及电气设备传输功率、电信号的基本运载工具。它们是通过导管把半导体芯片的接口和外部世界联系起来的装置，这意味着用户通过它来控制设备。由于计算机的作用越来越多地纳入日常生活的一部分，电路板则成为更普遍的存在，因此必须变得更具成本效益。虽然所述电路板的物理形式也许可以从精确的镶嵌板到柔性薄膜，从塑料到织物，但其基本的作用是相同的。喷墨成像提供了一种独特的程序，既能实现成本的降低，又能增加与新方法的结合。

采用喷墨技术制造 PCB 已经证明：精工 - 爱普生公司已经生产使用小型的 20 层 PCB 的喷射材料，这表明该技术能够生产极薄的电路板，同时还避免了浪费、减少了能源需求^[1]。而这是一个令人印象深刻的功绩，这对喷墨电路板来说是一个短期的机会，可以用喷墨成像替代从而运用于制造过程中，相似材料的运用已经适应，以便与喷墨技术相结合。在下面的内容中讨论的是铜结构抗蚀剂（用于蚀刻和电镀），形成绝缘层（介电层和焊料掩膜），并施加标记（图例）墨水。之后是对未来设计的一个简短一瞥。

16.2 传统打印制备印制电路板流程

大多数传统的 PCB 成像过程依赖于两个基本技术：光刻和丝网印制。其中的选择通常取决于能否达到所要求规格的最低成本。除了简单的单面 PCB，电路的特性通常使用光刻法和涂层定义，如通过丝网印制和光刻的组合应用形成焊接掩膜。

对于铜电路形成的结构，可使用打印和蚀刻工艺，面板制版，打印和蚀刻工艺或打印、图案片以及蚀刻工艺（电镀需要使钻孔导电以便互连电路痕迹上不同的层）。打印和蚀刻主要是一个减法过程，多用于多层电路板（MLB）的内层、单面 PCB（柔性或刚性的），多层的镀金板材的外层或双面刚性基板（见图 16.1）。

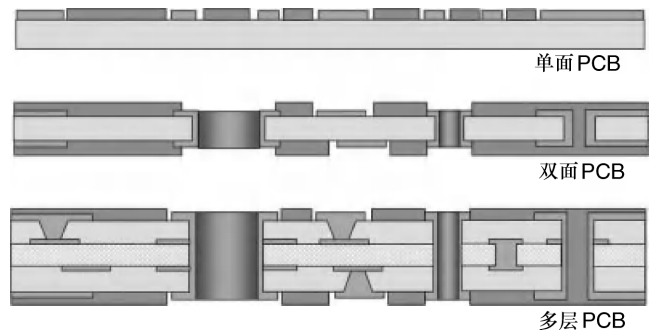


图 16.1 PCB 常见类型的横截面

打印、图形印版以及蚀刻工艺被用于电路板，其中所述的电镀可选择性地应用，比如在需要较厚铜的情况下，当铜蚀刻的量有一定限制，或者要求电路具有较高分辨率时，如在半导体芯片的内插器或系统级封装（SOP）的设计中^[2]。该过程的简化流程如图 16.2 所示。

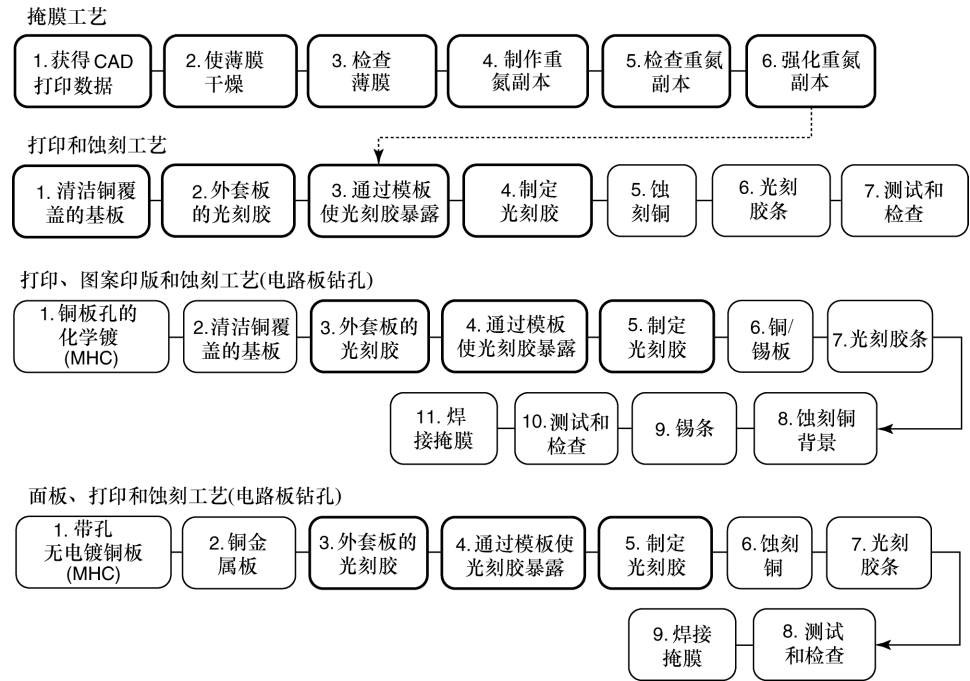


图 16.2 PCB 制造工艺（流程步骤内衬盒是那些可以通过喷墨来代替打印的）

当喷墨打印被传统成像过程所取代时，对相关过程的影响（即蚀刻、剥离和电镀）是很小的。在引进喷墨打印到生产设施的时间中，传统工艺可能会继续并行运行，因为改变这些操作可能造成中断生产并产生额外的费用。

16.3 喷墨打印制备印制电路板的难点

与已经固定使用喷墨打印的绘图应用相比,电路板的制造面临着一些独特的挑战。在图形打印中,性能目标主要是一种视觉的,大多数打印的电子特性必须是功能性的。PCB 的质量要求通过文件来证明,如 IPC 规范、MILSPEC (美军)、ASTM 规范及商业项目说明 (CID)^[3]。最终使用客户可提出自己的要求以替代工业标准,或者他们可以选择遵从行业标准。另外,最终用户必须确保产品符合各种环境规格,包括 REACH^[4]、RoHS^[5]、区域和地方法规,及产品安全测试如 UL^[6]和其他全球合规标准 (compliance standards)。

在现有的产品规格中,主要包括电路的功能规格、导体尺寸 (宽度和均匀性)、物理和电气缺陷 (划痕、切割、缺陷、针孔) 及注册。在阻焊和文字打印时加入额外的视觉和环境要求。

其中一个 PCB 上喷墨打印的挑战是电路板的板式。刚性 PCB 的面板格式的处理是在多个单独面板上的每一个板上。虽然面板尺寸各不相同,标称为 450mm × 600mm 的尺寸常用在商用喷墨系统 (见图 16.3) 处理 (现有的设计用于生产显示器的滤色器可以处理的喷墨打印机为 2.8m × 3m 的玻璃基板^[7])。但是基板的厚度,可以从 50 μm 的内层芯或柔性电路板到许多毫米的多层背板。表面高度变化是喷墨打印的最大困难,非常薄的覆铜箔基板住把手时容易弯曲扣住把手和往往不能位于平面,而较厚的面板往往扭曲,其不均匀表面形貌如前面处理的结果。另外,通过在许多面板设计的孔的存在使得它们保持在打印时平稳,即使在高真空状态,依然很难。喷墨的优点在于,所述打印头通常是在 1mm 左右的基板的表面上方,从而允许在基板的表面轮廓有一点公差的不规则性。在偏置打印头高度,相比非接触式成像系统,也使得在变化的表面打印时更容易。

喷墨打印头的可靠性必须是非常好的,为了说明这一要求,来看看 PCB 的一个例子。如果平均双面面板的两侧,典型的铜覆盖约 50% 的电路。打印 1440in 的 450mm × 600mm 两侧的 50% (18in × 24in) 面板需要 895795200 滴。错误率在每 10^{19} 脉冲处有一个错误的滴落,每个栅格将会转变为一个潜在的缺陷位置。这个错配的液滴可能也不可能导致一个实际效果,这取决于它滴落在图案何处,液滴用来 (液滴重叠度) 并展开墨水的性质。然而,形成高分辨率的特性要求更高的点每英寸打印和较小的液滴尺寸,这意味着需要高可靠性。许多打印头制造商已经开发系统,以提高可靠性。Xaar 公司提供了一个模型,1001 头,包含了 “TF TechnologyTM” 技术,通过在打印头内进行不断的墨水循环^[8]。如果粒子进入或以气泡形式在打印头中,该流程捕获它并运载它从头部出来。这使头部有一个自恢复模式,以提高可靠性。发现连续运行时的漏滴几乎是不可能



图 16.3 工业喷墨打印机（图片引用自 MicroCraft K. K 公司）

的^[9]。为了确保无缺陷的图像，一个冗余的确定等级需要建立在系统中，无论是通过液滴来填充遗漏的重叠区域还是多余头叠印图像。

用于喷墨制造的 PCB 另一个挑战是注册的结构在面板相对的两侧。商用喷墨打印机是单面的，也就是说，该正面和背面的打印按顺序进行。这非常适用于基板参照，具有在板的两侧上限定的位置，如通孔钻。对于基板，例如内层的核心，这是典型的冲裁模具具，系统将要求无论是远景系统获取并登记所述第一图像还是到所述第二图像或面板将需要有额外参考特性，如钻孔。

16.4 图形标记过程

喷墨 PCB 制造的最早商业应用是取代电路板的表面层上的标记或墨痕^[10]。墨水被用于标识板，表示版本号，并标记装配和故障诊断元件位置（见图 16.4）。传统上，则是通过丝网印制和一个厚的热或紫外线固化的糊状物。一个屏幕，对于每个电路板设计创建的，并且通常是不同的屏幕设计所需的电路板的每一侧。喷墨丝网印制用于这一过程的许多优点如下：制作屏幕的每个部件都很昂贵并且很耗时，这些屏幕（高达 1m² 以上）必须在使用时进行存储；任何修改电路板设计要求制造一个新的屏幕；图像在电路板的注册是具有挑战性的，往往位置公差紧，因为墨水不允许在安装焊盘或元件孔上^[11]；加入电路板的序列

化或制造日期的代码需要单独操作，增加了成本。所有这些问题都配混时，许多不同的设计或小批量的生产被认为是在一个原型基板上制造设备。

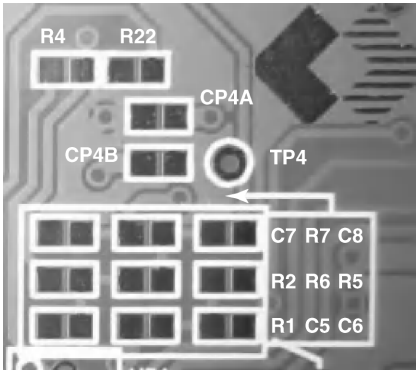


图 16.4 电路板的喷墨打印刻印（图片引用自 Micro Craft K. K 公司）

使用喷墨的墨水刻印消除了所有的这些问题，也让对于每一个单独的电路板的定制，如果需要，可以通过直接通过计算机辅助设计（CAD）进行。唯一的消耗品是墨，所有与屏幕制作操作相关的成本被消除。它也是一个最简单的喷墨应用，因为它本质上是一个视觉图形需求，小瑕疵是可以容忍的。除了柔性优势，喷墨打印也可以提供更快的打印速度、更高的分辨率、更好的定位精度（见表 16.1）。

表 16.1 比较墨水打印工艺

属性	屏幕打印	喷墨
打印速度/（板面/h）	50 ~ 60	70 ~ 80
分辨率（dpi）	约 300	720 ~ 2880
定位精度/ μm	$\pm 50 - 100$	± 20
板系列化	没有	是的

16.4.1 成本对比

采用喷墨打印技术成本较低的原因是淘汰了光掩膜和屏幕等工具，喷墨比传统成像的优势在一定程度上取决于批量大小。一个屏幕可以花费 100 美元形成图像去满足设备的需求，如果打印前有大量的墨水，当结束时，用一滴滴下来去清洗。大批量制造掩膜或屏幕将需要大量板，使其更具有竞争力。对于原型或小批量制造，则需要通过快速的变化来设计，喷墨打印的灵活性提供了更加显著的节省。对于 10 面板的批量大小，屏幕打印的成本是喷墨打印的五倍以上。

16.4.2 图形打印材料

标准的打印墨水是固化环氧树脂或厚糊丙烯酸基聚合物，这些是可热固化或紫外线固化的材料。环氧树脂是优选的材料，因为其与阻焊层相容，这保证了墨水对掩膜良好的粘合性。说明墨水也必须是可用于各种各样的颜色，包括白色、黄色、黑色、红色和蓝色。染色是实现与分散在墨水中的颜料颗粒着色的。通过多个打印模型，喷墨可以充分利用这个作为相对屏打印的一个额外优势，每个都是可选择的具有不同颜色的墨水，以大大减少对于小批量作业的安装时间。

图形喷墨墨水配方首先必须是可喷射，要求具有以下典型特性：

喷射温度的黏度	8 ~ 12cP
表面张力	约 28 ~ 40dyn/cm
粒径（ 颜料 ）	小于 2μm（ D ₁₀₀ ）

此外，图形油墨是板的永久组成部分，它也必须通过如在规范中定义的诸如 IPC - 4781^[12]的性能要求。该规范阐明了耐用性、附着力、颜色、阻燃的要求、视觉外观以及其他。许多这些要求类似于那些阻焊层。

16.5 内层铜电路图案结构

喷墨可应用于电路板的第二区域是图案化在多层电路板（ MLB ）的内层或单面铜电路电路板中。对于这种应用，可靠性和精确的图案再现是极为重要的，因为即使很小的缺陷也可能会影响电路板最终的电气性能。一个 PCB 通常由电路堆叠多层连同绝缘的中间层组成。许多这些层使用打印和蚀刻工艺被图案光刻，其中在图案产生上使用掩膜和感光性空白铜片抗蚀剂涂层，然后暴露的铜在蚀刻剂溶液中除去。典型的解决方案对于铜蚀刻是基于酸性氯化铜或氯化铁，或者以碱性氨为基础的解决方案。在所有的情况下，蚀刻温度相对高，在 50℃ 或者以上。在 PCB 中，氯化铜是最常用的酸性蚀刻铜蚀刻。操作条件通常是 50 ~ 55℃ 以及 pH 值 < 1^[13]。这些条件强调抗蚀，在某些情况下引起收缩交联的聚合物，它可导致粘合失败。碱性蚀刻剂进行的操作在 7.5 ~ 9.5 的 pH 值范围内^[14]，所以喷墨蚀刻抗蚀剂还必须适应高温和具有高 pH 值。由于溶解性较高，这对碱性剥离是一个挑战性的抵抗。必须保持对抗蚀剂曝光于 pH 值范围 8.0 ~ 12.0，相比之下对于酸蚀刻处理的范围为 1.0 ~ 12.0。

不管蚀刻方法，大多数的 PCB 被蚀刻在水平传送带式喷淋系统中，这需要对某些类型将被运送的面板辊或车轮系统同时蚀刻。两者的密合性和韧性光刻胶是通过与这些传输机制联系的，这些属性需要通过配制喷墨蚀刻抗蚀剂时进行优

化。各个粘合性和耐磨性的测试可以用来表征耐受物理损伤，包括交叉线粘附^[15]和铅笔硬度^[16]。

抗蚀剂剥离典型的是在 50 ~ 60℃ 时钠碱性基溶液或氢氧化钾中。因为在蚀刻过程中，该板是水平输送通过喷雾室的。将溶液保持在约 5% 的浓度，还可以包括另外的胺溶剂以有助于去除。选择用于抗蚀剂配方的材料应使得它们不在剥离操作过程中引起过量的泡沫。在剥离过程中另一个考虑的因素是把其中固化的墨水除去，无论是通过溶解还是模式剥落。溶解墨水具有的优点，特别是对图案形状板方法，其中夹带的抗蚀剂是有问题的，但较大的化学补给为其提供了需要的溶液环境。如果将墨水中的薄片取出，有可能从溶液中过滤出薄片，但较大的薄片可能会堵塞喷嘴或再沉积到面板上。

成品板的最终测试完成需要面板钉测试仪，或光学用自动光学检测（AOI）系统。电气测试仪在电路配置文件中的导体清晰度或不规则的小缺陷是不灵敏的。AOI 具有检测微小缺陷，如探头咬合力，甚至粗糙或电路宽度的问题。如果在喷墨图案上该电路形成了一个很大的边缘粗糙度的差降重叠、错位滴或滴聚结差，该特征可以被标记作为 AOI 测试期间的一个缺陷。该电路的一些天然平滑的铜被蚀刻，从而减少不合格打印对于表面特性的影响。

16.5.1 铜蚀刻抗蚀剂材料

蚀刻抗蚀剂材料是在蚀刻之后移除的临时涂层，所以对于 PCB 的最终用户来说不需要对材料限制，只要满足最终电路的物理要求，实现这些的手段没有强制性。标准光致成像的光刻胶必须曝光后显影，将附加的规划约束维持在墨水溶解在固化和未固化之间。显影能力意味着未固化的抗蚀剂必须有足够的溶解度，以便弱碱性去除溶液，同时固化抗蚀剂不会受到影响。这可能会危及整个抗蚀剂的耐化学性，因为喷墨墨水不需要显影，当所有材料固化时，墨水只需要能溶于更具剥离性的溶液中。

此外，5 ~ 10 μm 的墨水层是足以抵抗蚀刻剂，然而其周围的铜被蚀刻。低的沉积厚度有助于减少建立起来的线（因此可以使用一个较小的墨滴量），结果是，可能因为少蔓延而增加了分辨率。蚀刻的制定方法抗蚀墨水喷墨可以采取多种途径（见图 16.5）。

墨水可以是液体型或热熔固体型。早期的液体墨水使用的是溶剂混合，可紫外线固化材料，以降低黏度到喷射范围内。最近已经在使用低黏度的可紫外线固化的单体或反应性稀释剂来达到喷射黏度^[17]。这 100% 非易失性的方法具有以下优点：消除了在喷嘴板干燥，所以应用的可靠性应该会更好。由于液体抗蚀润湿表面和扩散的倾向，直接紫外线固化需要用“针”来代替墨水。热熔墨水可使用相变特性，以帮助在散布之前“设置”打印图像。由于墨水必须在铜蚀刻

时承受高温，所以它必须具有非常高的熔化温度（软化点），或者是可紫外线固化/热熔融混合，否则，墨水可能会被损坏或分解在过程中（见图 16.6）。

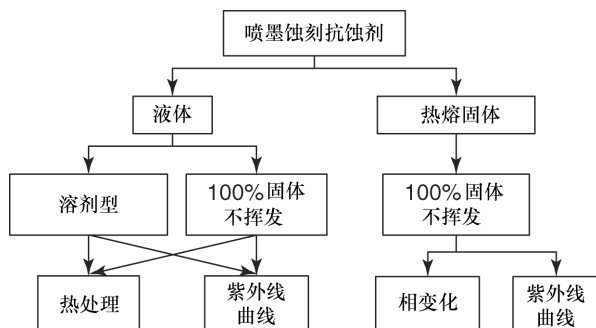


图 16.5 喷墨蚀刻抗蚀剂的选择规划

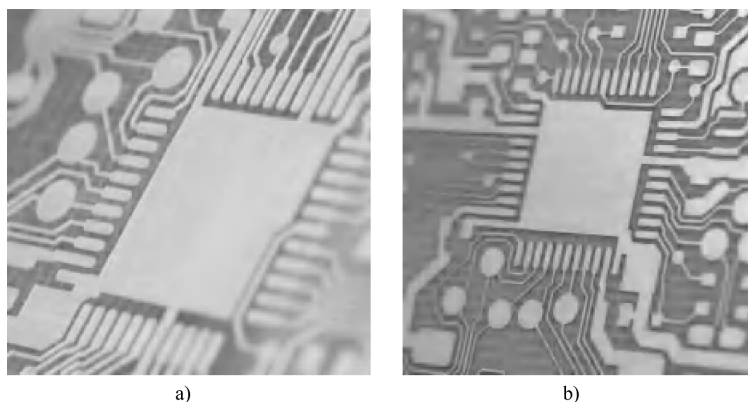


图 16.6 混合抗蚀打印后的单面板（a）；蚀刻和剥离后的板（b）；经过蚀刻和剥离后复杂电路的设计（b）（图片引用自 AT & S Austria Technologie & Systemtechnik AG 公司）

16.5.2 基板修饰

另一种控制墨水的扩散和提高分辨率的方法是改善喷射到表面上的墨水。用于制造 PCB 的铜面板采用机械毛刷擦洗、磨料喷射或刷子清洗或化学微蚀。这消除了氧化和污染，并为抗蚀剂的粘合性创建了一个机械粗加工。如果是敷铜箔、内层板，另一种选择是使用反向处理的铜箔（RTF）或鼓侧处理过的箔片（DSTF）。这些板被层压到环氧树脂芯与铜箔的粗糙侧向外，可以得到更好的抗蚀粘附性。是否清洁和粗糙化或自然粗糙，铜提供了一个非常高能量的表面以便使其水接触角接近零（实际上，该铜面板清洁使用“破水”试验，看起来经常为均匀的水润湿）。如果化学处理被施加到铜的表面，其表面能可降低，润湿可以改善（见图 16.7）。墨水在喷射温度下的表面张力，需要在一个特定范围（30 ~ 40 dyn/cm）以与所述喷墨打印头相兼容，这样处理可以被调谐，以提供最

佳表面能最小的墨水铺展。韩国制造商已经推出了预涂铜的一个覆铜箔层压板，它已被认为是具有最佳喷墨打印分辨率^[18]。

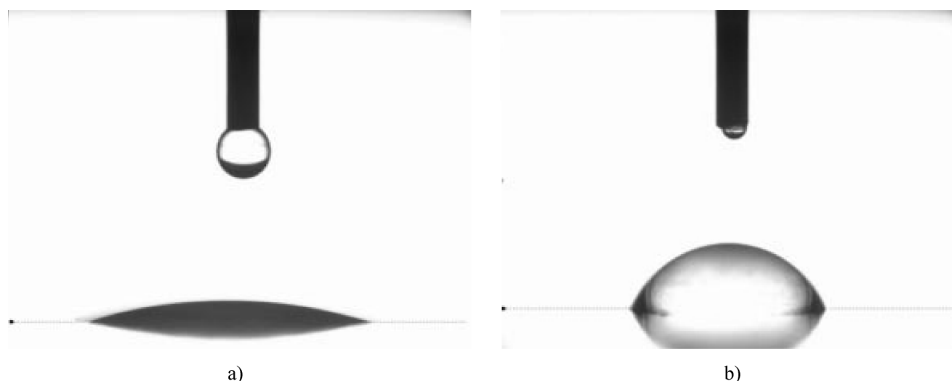


图 16.7 在清洗铜表面水接触角的一个比较 (a) 和改善后的铜表面 (b)

16.6 铜耐电镀抗蚀剂

在一个电路板已经钻出孔之后，MHC（通孔金属化）的过程创建一个籽晶层中的孔，以满足枪管导电性和接受性电镀。外层电路层和通孔的连接电路板传统上用电镀操作而形成。两种不同的过程可以被用于此步骤。在一个过程中，整个板被电镀及打印和蚀刻的操作定义为电路系统。这个操作和以上所述的关于一个电路结构描绘的不同是，雕刻操作需要保护的那些孔隙既可以用墨水封住，也可以用一层抗蚀剂“封孔”。这是干膜抗蚀剂通常用于该工艺步骤的其中一个原因。这个要求很难用喷墨抵制满足，尤其是一些孔在某方面可以非常高和长（在5mm厚的板中高达15:1的长度与直径之比）。一种解决方法是在喷墨之前用所有的用可溶性材料塞住空穴。这有效地平面化板的表面，不需要“封孔”，如图16.8所示。堵塞材料可以通过刮板施加或辊涂。

第二种方法为电镀，样品镀，是利用电镀抗蚀。在这种情况下，除非最后的铜迹线是必须的，喷墨抗蚀被应用于各处，即负像。所有需要的孔电镀不受抗蚀剂，因此不需要堵塞或封孔。除非有在板非电镀孔中，无需封孔操作。在样品电镀中，喷射的电镀抗蚀剂浸在镀浴缸中。镀浴是敏感的微量有机物（特定有机材料在可控水平有意添加去控制沉淀）所以镀浴不能从抗蚀剂中浸出任何有害化合物，或者，超过时间，铜矿将受到影响。对基材的附着力是另一个关键属性的抗蚀。任何墨水沿边缘升降将导致“不充分电镀”，这增加了电路的宽度，并可能导致短路。

如果电路板使用的是图案电镀，打印和蚀刻工艺图案化，喷墨抗蚀剂的轮廓不是关键的，因为对于打印和蚀刻上述抗蚀剂，它执行类似的功能。如果电路板

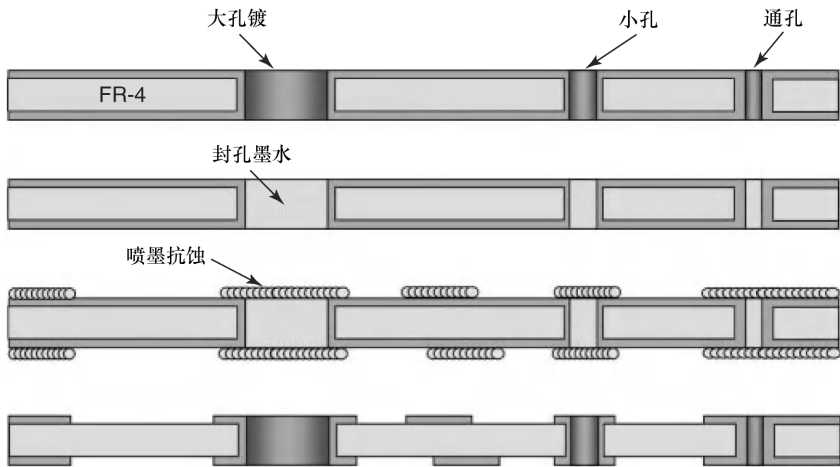


图 16.8 喷射前封孔使板平整化。横截面展示了从封孔到喷射抵制再到蚀刻剥离的顺序

是为样品电镀，抗蚀剂轮廓是最终电路的质量的关键参数（见图 16.9）。镀铜一般作用在厚度为 $25\mu\text{m}$ 或者更大。这意味着，对于不均匀横跨面板镀（RB 道，个人通信），抗蚀剂必须至少是厚的，或理想的至少为 $5\mu\text{m}$ 厚。如果抗蚀剂比镀覆沉积物要薄，有一个过度电镀或迅速电镀的可能性，可吸附抗蚀剂，防止拆卸过程中光刻胶剥离。由于抗蚀经常处在膨胀反浴中，使之更难以去除这个事实使其变得更为复杂。如果不能完全除去腐蚀剂，当基铜层被蚀刻时，将导致电路之间的铜短路（见图 16.10）。

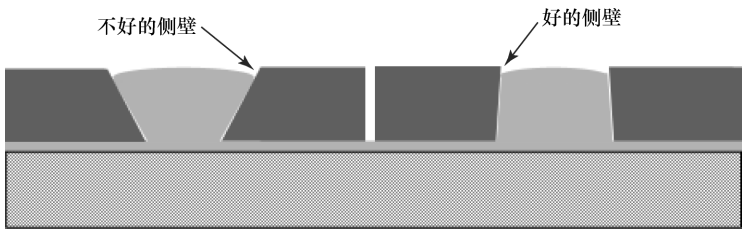


图 16.9 喷墨（左）和干燥的膜之间抗蚀剂的侧壁比较（右）抗蚀剂

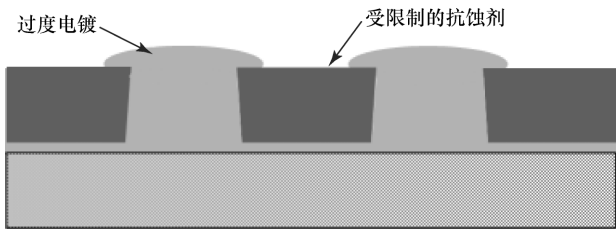


图 16.10 过度电镀或者铜的迅速电镀，可以限制抗蚀剂

16.7 喷墨打印实现废物减少

除了光掩膜生成过程中的取消外,后续的显影处理步骤也消除了,节约了水和能源,减少了废物处理的过程并降低了维护成本和停机时间。即使是在制造中,喷墨相比传统的光刻材料是一种更加环境友好的工艺。作为一个例子,使用传统的干膜的蚀刻抗蚀剂过程进行说明。

干膜光致抗蚀剂是在电路板中使用的流行技术光刻工艺。对于一个标准的干燥薄膜过程,抗蚀剂本身必须是通过铸造漆与溶剂载体,聚酯片材生产如丙酮、乙醇或甲基乙基酮 (MEK) 制造的。干膜漆是 30% ~ 50% 的固体,这意味着 50% ~ 70% 的挥发性有机物含量 (VOC),必须要蒸发和处理,通常是通过燃烧。甚至液态感光 (LPI) 的抗蚀剂含有高达 60% 的溶剂。喷墨墨水可以配制到 100% 固体,所以没有挥发性有机化合物是在制造或使用过程中转化而来的。

当干燥膜用作蚀刻抗蚀剂时,该材料的大约 50% 是在开发曝光后消耗的。喷墨墨水仅附着在需要的地方,所以消耗是最小的。此外,比起 15 ~ 25 μm 或更大的干燥薄膜在一个典型的厚度,施加喷墨墨水为 10 ~ 15 μm 。在这些数字的基础上,喷墨过程只使用约 30% 的该材料的干膜工艺,它代表减少了 70% 消耗处理的材料。

干膜工艺也需要光掩膜生成和抗蚀剂显影,以及相关的水和化学品的使用、能源的使用和劳动。额外的包装材料,如盒子、塑料芯端支撑和保护片添加到了总的材料清单中。

16.8 阻焊层打印

阻焊膜 (阻焊剂) 是施加到电路板的外层涂层的电绝缘和机械保护层。它可以防止桥接在组装过程中焊锡跨电路,还提供了环境保护的水平。对于简单的电路板,通常使用在网板印制机的图案上。对于更复杂的电路板,阻焊层作为一个完整的应用层,使用光刻法随后图案化。掩膜的应用可以通过多种方法,包括屏打印、喷涂、帘式涂布和干膜层压来实现。

焊接掩膜包含环氧树脂或丙烯酸类低聚物和单体,是通过紫外线或热固化交联的。由于阻焊层是永久的所述电路板的一部分,它必须具备应用于最终用户的性能。通常,核准焊料掩膜类型,终端用户规格限定电路板的性能。环境压力测试、颜色、表面粗糙度、焊接相容性和机械强度的电性能和可靠性都是可接受的关键参数^[19]。资质问题是阻焊层喷墨成像的重要考虑因素,因为新掩膜材料的资质审查程序可能会很长、成本很高。

焊接掩膜成像过程使用喷墨的主要优点是改善焊料掩膜图案的识别，以及下面的电路图案（见图 16.11）。这对于复杂的小型断路器具有严格登记的公差特别重要，这往往在制造所涉及的方法、材料组，甚至在特定的电路图案生产过程中会遇到不同程度的失真。该电路板通常在玻璃纤维增强的环氧树脂层压板（类似于玻璃纤维）上制造，可以准时被带到足够高的温度和压力，以使材料转移。即使是微小运动都可能会导致显著错位。如果电路板的扭曲是简单的伸展或收缩，并且对于一个给定的设计是均匀和一致的，它们可以在掩膜制造过程中进行补偿。掩膜补偿是很简单的，因为这个过程也是一个数字

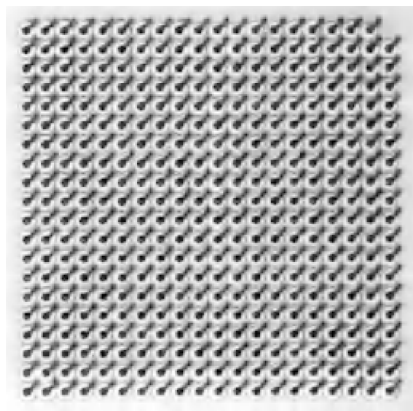


图 16.11 喷墨打印紫外光阻挡掩膜墨球栅阵列（BGA）封装阵列制造

化的过程，类似于激光直接成像（LDI）。不幸的是，均匀的失真往往并非如此。即使伸展/收缩是全面（线性）均匀，因为变化的因素往往是板的层压机的位置，因此带有生产批号的变化。电路板堆叠内加热不均匀或压力可导致不同程度的失真。这种差异需要一个制作，往往使一个掩码集合具有不同的基础，从实际电路板的测量补偿，这增加了电路板的生产时间和成本。此外，该失真很少是线性的，常常有非线性分量的失真，如剪切或甚至更复杂的动作，因为铜电路图案不均衡，并且可以以不可预测的方式影响电路板的运动。在某些情况下，嵌合刚性掩膜基板图案，甚至经补偿的掩膜，几乎是不可能的。在许多生产设施中，掩模板的定位是通过使用光学放大器在劳动力密集的过程中操作完成。一个数字成像方法如喷墨时，电路板可单独地被测量和最佳拟合模式数字化生产，以直接写入最佳的叠合。

这里描述了两用于喷墨焊接掩膜成像的方法：一种是添加剂的方法；另一种是减色的方法。在第一种情况下，焊接掩膜以图案状的方式被直接印制到电路板上。这是最简单的方法，其提供了良好的图案叠合，但也有一些缺点。其主要缺点是需要重新验证专门设计用于喷墨的新焊料掩膜材料。标准焊接掩膜可以容易地改造为喷墨打印是不太可能的，例如通过稀释，包含如粘土或硅质材料类填料的典型焊料掩膜可以测定直径几到几十微米，这个尺寸太大了，无法与喷墨喷嘴相兼容^[20]。喷墨焊接掩膜被设计为在喷墨时为低黏度，并具有小于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸，其可以穿过直径大约为 $20\mu\text{m}$ 的典型喷嘴^[21]。因为该制剂的变化，一个喷墨焊料掩膜需要由最终的用户进行限定。如前面提到的，需要重新认证成本和时间的，这对制造商的改变是一种阻碍。但是，如果该技术提供了一种经济、有效的解决生产复杂的电路板，或能够创造一个新的设计，认证的费用也可能是合

理的。

另一个直写阻焊的潜在问题是性能的基础。大多数电路板有多种通孔，用于电路的层间互连、部件安装或参考工装孔对齐。在某些情况下，期望用焊料掩膜填充或覆盖这些孔。这可以是对可靠性的考虑（以防止水、化学品或焊剂的渗透），以消除因为紧密间隔的孔，引起潜在的短路问题，或者出于对成本的考虑（插入孔没有用昂贵的金属得到涂覆，如在随后的最终成品中应用黄金）^[22]。在有些调整的过程中，喷墨可成功地覆盖小孔或浅孔，但对于具有更大或高纵横比的孔，可能无法覆盖孔。

另一个性能问题是掩膜覆盖范围的电路。表面的铜的厚度的范围是 $25 \sim 100\mu\text{m}$ ，或者均匀地设计电流负载满足要求，或者由于电镀层厚度的不均匀性，通过在局部的变化满足要求。这就需要有一个比较厚的焊料掩膜材料的沉积，这成为了用于喷墨的一个挑战。此外，该电路的上边缘往往是尖锐的（见图 16.12），并很难保持完全覆盖，即使使用传统高黏度的阻焊层。用低黏度的喷墨掩膜，从边缘拉回是在打印或制剂之后的一个

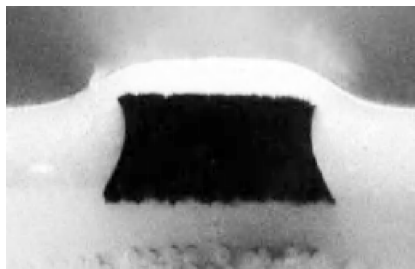


图 16.12 焊接掩膜涂层铜
电路的横截面

个关键，需要快速固化，其允许墨水即时设定。如果墨水有足够触变性，它可以因剪切变薄而喷射，可以在面板表面恢复一些黏度。

最后，焊料掩膜厚涂层通过喷墨的应用程序可能无法提供开口之间特征侧壁轮廓所需的质量。阻焊水坝被置于组件安装垫，以防止焊芯吸或跨垫之间的桥接。焊锡掩膜必须能够提供此屏障。此屏障功能的一个常见的应用是用在密集的球栅阵列（BGA）封装地点。球栅间距继续缩小，作为对芯片和设备尺寸的 I/O 数值的增加而降低。这导致了屏障上的更复杂的电路板，其中，登记和补偿喷墨打印可以产生最高的效益。作为一个例子，用于移动设备的封装基板正在缩小到 $300\mu\text{m}$ 衬垫的间距，并需要 $20\mu\text{m}$ 焊料掩膜焊盘的开口公差^[23]。

如果这些问题能够用合适的方法和制定处理，焊料掩膜的直接写入沉积肯定是最简单的选项，并能除去大部分的工艺步骤。

焊料掩膜的喷墨成像的第二种方法利用了常规焊接掩膜和标准的包衣技术，因而不需要由最终用户重新鉴定。在这个顺序的过程中，常规的感光成像的焊接掩膜施加到电路板橡皮布上。因为此应用程序反应在传统的方法中，它们的孔通常会被填充或堵塞。遮光墨水（更具体地，紫外光阻挡墨水）是之后通过墨水喷射到焊料掩膜的表面的负图像施加。此遮光墨水可以是热熔或空气干燥型。如之前所描述的，单独的电路板可以被测量和数字数据补偿，以匹配电路图案。成像后，电路板可以被液体冲刷露出交联的无图案的焊接掩膜的区域。曝光后，遮

光墨水 and 底层的未曝光的焊接掩膜可能被开发，留下一个数字成像图案（见图 16.13）。除了空穴填充能力和持续使用客户的标准合格焊料掩膜，覆盖铜电路和侧壁轮廓的问题也得到解决。然而，这种方法也有一些限制。遮光墨水需要具有在 3.0 ~ 4.0 光谱范围内的光密度。另外，与该直接写入焊接掩膜类似，孔呈现一个问题，但其原因却是相反的。

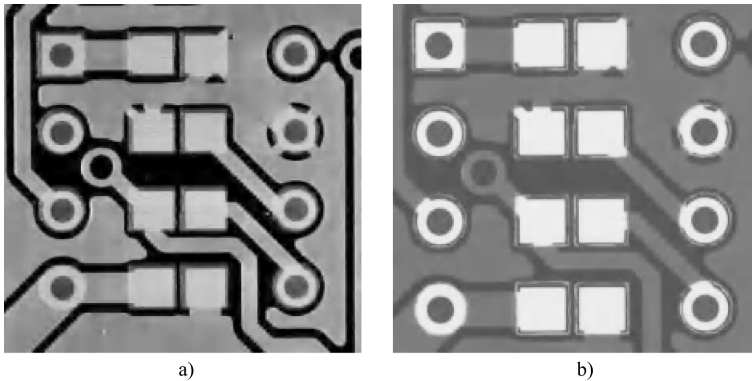


图 16.13 a) 焊料掩膜基板紫外光阻挡墨水印制 b) 基板之后被曝光和显影，在焊接掩膜中留下开口

有设计原因，某些较大的孔需要完全不含任何焊料掩膜，如用作工具孔为后续处理，或安装元件和连接器。为保持孔的清洁，孔周围的焊接掩膜必须覆盖有遮光墨水，防止曝光和交联。如之前所讨论的，利用喷墨填充或覆盖大孔是困难的，所以任何过大的孔都不能通过焊料掩膜涂覆过程来填充，而可能不会被清除焊料掩膜（填充孔轻松打印过来了）。为了解决这个问题，也可使用混合方法，其中施加在焊接掩膜的膜包衣可以帐篷过孔，以允许遮光墨水的打印。在这种情况下，该膜必须非常薄，以便它不会影响由于光的扩散曝光图像的分辨率（见图 16.14）。

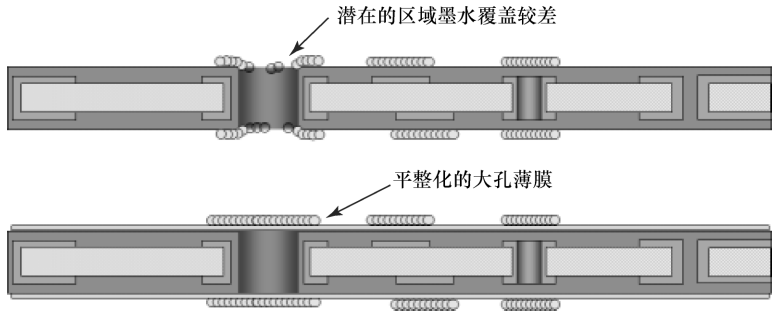


图 16.14 在大孔洞阻焊上喷射墨水

16.9 金属墨水

对于电路 PCB 上的最终制造技术将是直接写入金属墨水, 通过该最终的电路可以在一个步骤中被印制, 所有材料的浪费都可以消除。金属墨水沉积已证明使用银和金的金属纳米颗粒和金属的盐为前驱体曾多次在相关文献中出现^[24]。银是最简单的金属之一, 由于其潜在的低烧结温度^[25]和其耐氧化性, 而事实上, 它的氧化物也是导电的。由于可焊接的表面粗糙度它已被使用在 PCB 工业^[26]。然而, 考虑到电路板常常具有至少 $18\mu\text{m}$ 或更厚的金属, 在约 50% 的面积, 使得银墨水电路的 PCB 将是昂贵的 (例如, 对于一个双面 $18\text{in} \times 24\text{in}$ PCB 面板, 银含量为 100g, 或每块板等效为 70 美元[⊖])。

另一种电路形成方法是使用催化墨作为种子层, 在其上的铜 (或其他金属) 可被电镀。该技术已成功地应用在诸如 RFID 标签的天线上。由于这种墨水通常施加到裸电介质表面上, 无电金属镀层是唯一可行的选择。不幸的是, 电沉积是一个缓慢的构建过程, 只有沉积 $2.0 \sim 5.0\mu\text{m}/\text{h}$, 相比之下拥有超过 $90\mu\text{m}/\text{h}$ 用于电镀^[27]。在 PCB 制造的竞争中, 所述化学镀层必须进行大规模具有非常大的水箱来实现吞吐量。无电镀铜是各向同性的淀积, 因此在催化剂上构建金属时, 可以预计的特征成比例的与厚度生长的横向生长。这需要对其中至关重要的特征尺寸做出补偿。

从成本和材料性能的基础上来看, 铜是用于直写的方法来形成电路的唯一合理的选择。铜纳米颗粒具有 50nm 或更小的平均尺寸, 可以容易地稳定并分散在有机墨水溶液中。例如, 该颗粒可用长链有机覆盖剂来稳定化, 通过空间排斥力屏蔽范德华点的颗粒^[28,29]。有机材料和剩余的溶剂必须在烧结操作期间尽可能完全地除去最大化的铜特征的导电性。然而, 铜也因为它的高熔融温度和快速氧化, 带来了许多挑战。没有遭受氧化作用的烧结铜纳米颗粒有几个备选方案。一种选择是在惰性或还原环境下热固化, 如氮气或合成气。形成气体是约 95% - 5% 的氮与氢的混合物, 并有助于减少任何氧化铜以及铜金属^[30]。这种方法的优点是, 它可能适合于厚的金属层。即使如此, 烧结金属的导电膜所需要的温度是超过 200°C 的。根据需要充分融合的时间, 可能会超出典型的 PCB 基板的使用温度范围 (T_g 为 140°C 的 FR-4, 到 200°C 的聚酰亚胺和双马来酰亚胺三嗪 (BT) 环氧树脂)^[31]。

第二种方法是使用氧化铜纳米粒子作为金属母材, 并将其转换成金属铜, 同时具有高强度的脉冲光烧结。此光子固化可以与下面影响不大的基板烧结成金属

⊖ 计算基于 50% 的电路板面积覆盖 $36\mu\text{m}$ 厚。银的价格为 670 美元/kg。

颗粒^[32]。即使温度敏感的基材，例如聚对苯二甲酸乙酯（PET）的已构图也使用这种技术的金属。光子固化也有一些缺点：该技术依赖于非常小的纳米颗粒观察到的熔化温度的抑制，这样整个操作必须通过单个脉冲来完成。纳米颗粒开始熔化后，它们变得更大，熔融温度升高。这非常适用于符合闪光源的曝光窗口内的图案，以及薄金属涂料中的能量要求并不过分的部分。小于 $10\mu\text{m}$ 的纳米颗粒厚度可以用正确的脉冲参数被固化，这意味着更大厚度的金属将需要继续建立（A. Kurt, personal communication）。

一旦最终铜导体形成，该功能的可靠性必须符合现有标准。烧结铜的微观结构通常是不一样的电镀铜沉积；因为温度不足以实现批量熔化，因此它具有与除去有机组分和颗粒的不完全熔化的相关联的不连续性。只有当颗粒是非常小的时候才会降低熔点，但因为它们熔合扩散特性也会降低熔点。除非高能量可以在很短的时间内被递送，所得到的结构将趋于颗粒状（见图 16.15）。由于在整个颗粒的基质较小和较大的颗粒以及容积减少之间的熔点差（如在基板表面移动被抑制），这可能导致在两个微观和宏观的水平形成裂纹^[33]。由于这些应用程序的热冲击和热循环的要求，对于 PCB 的应用，该矿床的质量是一个重要的考虑因素。如果形成多层板的内层上的铜层，通孔电镀将附加于该层上的铜垫的边缘。这种连接是通过热应力测试高达 260°C 完成的。必须保持镀覆铜和内层铜之间连接的完整性^[34]。对于简单的结构，例如射频识别（RFID）天线，其中该铜薄要求并不严格，铜的质量可能会是足够的。

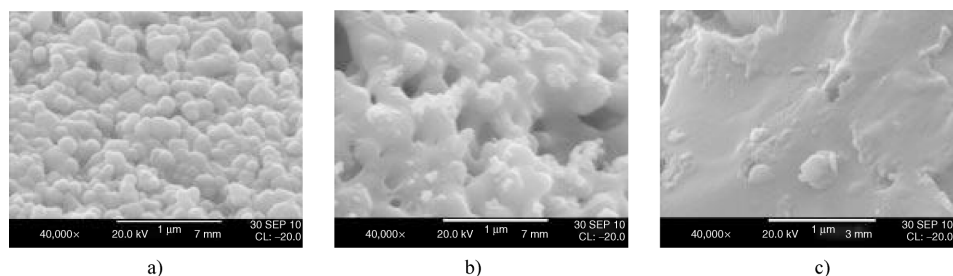


图 16.15 烧结铜墨水的 SEM 照片 a) 表示热烧结 b)、c) 两种类型的光子烧结

16.10 PCB 制造的理论印制举例

作为一个例子，可以探索利用喷墨成像处理的理论情况。使用下列参数，打印速度可以被确定：

目标特征尺寸（线/间距）	100/100μm
打印头的类型	Konica - Minolta KM512
打印头液滴量	14 pL
打印头的原始分辨率（256 个喷嘴）	360 dpi
打印宽度	36.1mm
打印分辨率（X 和 Y）	2500 dpi
表扫描速度	3 m/min
面板尺寸 - 单面	460 mm × 610 mm

在每英寸的分辨率所需的点的基础上，首先计算出面板一侧的打印时间。需要注意的是，打印时间不包括运输时间和任何对准时间。提高吞吐量的关键是增加更多的喷嘴进行打印，增加喷嘴和相应的扫描速度，或两者的点火频率。小的特征尺寸将需要更小的液滴体积，并且液滴体积减小，每英寸高点是必需的，以保持降重叠的足够程度。因此，随着分辨率的增加，喷嘴的数量必须增加，以保持吞吐量：

所需的发射频率（扫描方向）	5kHz
一个打印头的扫描量	88 次
15 个打印头所需的扫描量	6 次
一个打印头的打印时间	约为 18min
15 个打印头的打印时间	约为 1.2min

16.11 数字打印替代喷墨制造

替代喷墨图案的 PCB 激光图案，可以通过光成像、图案烧蚀或选择性烧结来完成。LD 工作为电路板的流行技术已被广泛使用，其用于光致抗蚀剂和焊接掩膜。类似于喷墨，LDI 是基于数字电路的过程，它直接从 CAD 系统和图像直接绘制图案，而不需要图形掩膜。在这样做时，LDI 提供了相同的灵活性，因此喷墨仍然是一个减法过程，类似于传统的光刻。扫描激光束被用于曝光的感光材料，在此之后，电路板被显影以除去未曝光的区域。

16.12 在 PCB 上喷墨打印的未来应用

喷墨打印能够使用全新工艺或设计，能够三维运行可能允许创建整体结构，可替代多个工艺步骤（见图 16.16）。

通过喷墨提供的添加剂印制工艺能力，可以预见全功能构建 PCB 集成组件的制造。埋藏无源元件，如电容器、电感器和电阻器，可以直接在板层用金属墨水、电介质墨水和电阻碳基墨水组合印制。印制可以包括可印制硅半导体墨水、有机电介质墨水和金属电极墨水构成的 TFT 逻辑电路。也许，甚至电源可以包括印制电池或光伏设备。对于如无线传感器的应用，其中的尺寸、重量及成本将是主要考虑的，这种新的印制装置将可能成为答案。这一概念的不同的方面大部分内容已被独立证明。整合不同的元素，比传统方法显著节省成本将是一个挑战。

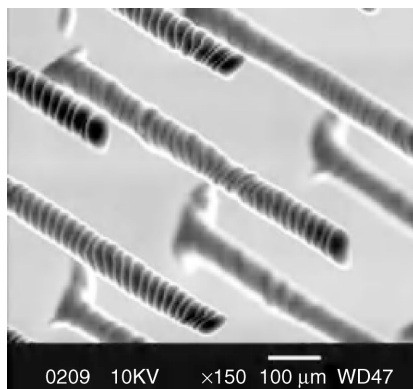


图 16.16 通过混合紫外光固化墨水的三维打印形成的帖子 (Posts)
(图片引用自 Xaar AB 公司)

参 考 文 献

1. Seiko-Epson (2004) Press release – November 1, 2004, Tokyo, Japan http://global.epson.com/newsroom/news_2004_11_01.htm (accessed 21 November 2011).
2. Nishiwaki, H., Yoshida, K., and Li, S. (2010) Metallization for semi-additive processing, Part II: processing of next-generation build-up dielectric materials, May 2010 <http://www.pcbdesign007.com> (accessed 13 July 2010).
3. IPC-6012C (2010) Qualification and Performance Specification for Rigid Printed Circuit Boards and Others. In Many Cases the MILSPECs have been Replaced by the IPC Specifications. The IPC has Incorporated Classifications of Performance Standards (Class 3) that Cover Military and Space Needs.
4. European Commission DG Environment, http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm (accessed 21 November 2011).
5. UK National Measurement Office - Department for Business Innovation & Skills, <http://www.rohs.gov.uk/> (accessed 21 November 2011).
6. Underwriters Laboratories, <http://www.ul.com/global/eng/pages/offerings/industries/hightech/printedwiringboards/> (accessed 21 November 2011).
7. Dai Nippon Printing Company, Ltd. (2007), http://www.dnp.co.jp/eng/news/1204999_2501.html (accessed 21 November 2011).
8. Xaar plc, <http://www.xaar.com> (accessed 21 November 2011).
9. Kwon, K-S. (2009) Methods for detecting air bubble in piezo inkjet dispensers. *Sens. Actuators A*, **153**, 50–56.
10. Clay, K., Gardner, I., Bresler, E., Seal, M., and Speakman, S. (2002) Direct legend printing (DLP) on printed circuit boards using piezoelectric inkjet technology. *Circuit World*, **28** (2), 24–31.
11. Specifications IPC-6012C Qualification and Performance Specification for Rigid Printed Boards (2010), MIL-PRF-55110F, Performance Specification Printed Wiring Board, Rigid General Specification for (31 May 1997) (marking ink) and CID A-A-56032D, Ink, Marking, Epoxy Base (Superseding A-A-56032C).

12. IPC-4781 (2008) Qualification and Performance Specification of Permanent, Semi-permanent and Temporary Legend and/or Marking Inks.
13. Chemcut Corporation (2002) Technical Information Sheet – Process Guidelines for Cupric Chloride Etching, October 10, 2002.
14. Coombs, C.F. Jr. (2001) *Printed Circuits Handbook*, 5th edn, McGraw-Hill, New York, pp 33.6–33.7.
15. ASTM (2003) D3359 - 09e2. *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, ASTM International, West Conshohocken, PA, doi: 10.1520/D3359-09E02, <http://www.astm.org> (accessed 21 November 2011).
16. ASTM (2003) D3363 - 05. *Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test*, ASTM International, West Conshohocken, PA, doi: 10.1520/D3363-05, <http://www.astm.org> (accessed 21 November 2011).
17. Hopper, A.J. *et al.* (2004) Process and ink for making electronic devices. World Patent WO/2004/026977.
18. Lee, M. (2010) A novel primer coating on organic substrate for reliable inkjet printed circuit. Doosan Corporation Electro – Materials BG, South Korea, Technical Conference, IPC APEXPO Show Las Vegas.
19. IPC-SM-840D Qualification and Performance Specification of Permanent Solder Mask (April 2007).
20. Varnell, Daniel F. Liquid solder mask composition. US Patent 5, 217, 847.
21. Halahmi, I. *et al.* (2007) A thermosetting ink formulation for ink-jet applications. World patent application WO/2007/020644.
22. Coombs, C.F. Jr. (2001) *Printed Circuits Handbook*, 5th edn, McGraw-Hill, New York, pp. 33.1–33.17.
23. International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009th edn, <http://www.itrs.net> (accessed 21 November 2011).
24. Morris, J.E. (ed.) (2008) *Nanopackaging and Electronics Packaging*, Springer Science+Business Media, LLC, pp. 239–263, doi: 10.1007/978-0-387-47326-0_12.
25. Moon, K.-S. *et al.* (2006) Thermal behavior of silver nanoparticles for low-temperature interconnect applications. *J. Electron. Mater.*, **34** (2), 168–175, doi: 10.1007/s11664-005-0229-8.
26. Coombs, C.F. Jr. (2001) *Printed Circuits Handbook*, 5th edn, McGraw-Hill, New York, pp. 32.7–32.8.
27. Coombs, C.F. (2001) *Printed Circuits Handbook*, 5th edn, McGraw-Hill, New York, p. 31.12.
28. Grubbs, R.B. (2007) Roles of polymer ligands in nanoparticle stabilization, *Polym. Rev.*, **47** (2), 197–215.
29. Perelaer, J. *et al.* (2009) Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates. *Adv. Mater.*, **21**, 4830–4834.
30. Yang, M., Roundhill, D.M., and Yaniv, Z. (2010) Metallic pastes and inks. US Patent Application 20100000762, Applied Nanotech Holdings, Inc. (Austin, TX, US).
31. Isola Group S.a.r.l., <http://www.isola-group.com/> (accessed 21 November 2011).
32. Schroder, K.A. *et al.* (2006) Broadcast photonic curing of metallic nanoparticle films. NSTI Nanotech Conference, Boston, MA, May 7–11.
33. Kang, J.S. *et al.* (2009) Inkjet printed electronics using copper nanoparticle ink. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, doi: 10.1007/s10854-009-0049-3.
34. Specification IPC-6012C-2010 (2010) Qualification and Performance Specification for Rigid Printed Boards (2010) Sec. 3.6.

第 17 章 光伏器件

Heather A. S. Platt 和 Maikel F. A. M. van Hest

17.1 简介

在人类使用能量的整个历史过程中，人类对能量的利用进行各种各样有益的工作。动植物在最早的时候为人们提供可取暖的热量和可烹饪的食物。人们利用风车泵将泉水从地下抽送到地表没有水的地方，并利用转动水轮来将长木切割成一定形状的木板和将谷物磨成面粉。在接下来的几个世纪，化石燃料（如煤、石油和天然气）因其具有高能量密度，所以它的使用已超过旧方法产生能量^[1]，并且大量的燃料被用作生产电能，因此社会越来越依赖化石燃料。例如在 2008 年，世界各地中一共生成 19.1 万亿 kWh 电能^[2]，并且 2035 年需要量预计大约为其两倍^[3]。在全球范围内能量消耗的大量增长很明显，然而化石燃料是有限的资源，人们试图用可再生能源来取代它们。

太阳是能量的一种诱人的来源。仅在 1h 时间中，有相当于 120 万亿 kWh 的太阳能进入地球^[4]，这远远可以满足当前和预计每年的电力需求。不幸的是，这个庞大的资源仍然没有得到充分利用。在 2008 年不到全球发电量的 0.06% 来自太阳能电池^[2]，而电网覆盖的家庭平均可以支付 0.38 美元/kWh 的太阳能所发的电，或者支付 0.17 美元/kWh 来自传统化石燃料、核能、水力生成的电力^[2,5]。当有许多其他必需品来消耗家庭预算时，说服人们花费更多的电费是必要的这是难以自圆其说的。太阳能电力的成本主要由太阳能电池所产生，因此必须在越来越多的人使用它之前将其成本降低，这也意味着更多的太阳能电池需要被投入使用来收集太阳光。按照此种情况发生时，制造商将可以利用购买大宗原材料而使价格下降的优势，进而可平均设备的成本在更大数目的太阳能电池中。降低器件和模块的制造成本将最终推动更大的太阳能电池部署。

太阳能电池本身是大面积器件，所以降低其整体费用在短期内可以通过选择高速生产技术来最好地实现。基于溶液的方法如喷墨打印是特别有吸引力的，因为它们可以用直接沉积来构建光伏器件所需的薄膜和图案。喷墨打印的基本原理先前已经讨论过了，所以这里的重点是这种技术在太阳能电池方面的具体应用细节。硅、 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ （CIGS）、碲化镉以及有机半导体形成当今生产电池的基础类型，这些将进行简要介绍，随后是溶液沉积电池组件的具体实例。功率转

转换效率（太阳能入射电池产生的最大功率的比率）是列举表达一个设备或模块成功的度量。对于极少数值得注意的正在专门为光伏制造开发工具的商业供应商，之后将讨论一些细节。最后，对于喷墨打印的潜力进行了评估，以有助于实现高容量和低成本的太阳能电池的制造。

17.2 器件结构

第一次的严谨调查是在 20 世纪 40 ~ 50 年代^[6]，至今硅基太阳能电池设备拥有最悠久的历史。硅基太阳能电池在计算领域的工作得到了很好的发展，但是效率被发展到 15% 这个非常有利用价值的范围是在 20 世纪 60 年代的成长空间扩展^[6]。今天最好的器件效率可以达到 25%^[7]，这个数字接近掺入半导体（如具有 1.1eV 光学带隙的硅）的单结太阳能电池的 30% 理论极限^[8]。

例如图 17.1a 所示的单晶或多晶硅基电池是一个薄晶片可掺杂 p 型和 n 型。p-n 结形成的周围的电场分离光生电子/空穴对产生有用的电流。晶片的信号板背面涂有铝充当电接触，前侧发射极接触因为其执行多种功能而更复杂。光穿透顶面后在晶片上被吸收，当然电流也有使其回去的方法。为了最大限度地减少反射，氮化硅（ SiN_x ）的涂层被应用，并且金属网格被丝网印制在上面。该金属网格还具有扩散通过电绝缘的 SiN_x 涂层来使与基板晶片接触的功能，并且这是通过包含在金属膏中的“烧穿”剂与氮化硅涂层反应来完成的。有兴趣的读者可以在其他地方找到有关这些制造过程的详细信息^[9]。

在高效率并行有效的制造方法的基础上，全世界的光伏发电大量地安装硅晶片基太阳能电池是不足为奇的（市场份额在 2006 年为 84%^[10]）。一个特别成功的硅光伏制造商 SunPower 公司，主要销售的是 19% 效率模块的地面系统，这是可用的最有效的单元^[11]。然而，硅基太阳能电池还有一个明显的问题，就是材料的基本特性。所需的晶片厚度可以吸收大部分入射的太阳辐射，其范围为 160 ~ 180 μm ，正如图 17.1a 所示的基本设备，功能的改进取决于纹理和其他光捕获的改进。需要如此厚的层是因为从硅的间接带隙得到的较低吸收的结果^[12]，结果现在市场上有越来越多的使用薄膜材料和一小部分选用有机材料的太阳能电池。

而硅的本征带隙规定了太阳能电池的设计限制，而具有类似的属性的 CdTe 提供了更大的灵活性。CdTe 的光学带隙的直接跃迁电压为 1.5eV；结果是只需要 0.5 μm 厚的层就可以吸收大部分入射光^[13]。这种薄膜需要较少的材料，并且它们可以通过多种技术沉积，这是因为镉和碲被释放等量作为 CdTe 同成分的熔融体^[14]。CIGS 是其他非硅无机薄膜吸收体，其已被掺入到商用太阳能电池中（见图 17.1b），它也具有优异的吸收特性^[10]。CIGS 型模块具比 CdTe 的市场份额小得多，这主要是因为控制的 CIGS 的化学计量的难度大并且要沉积在大面积

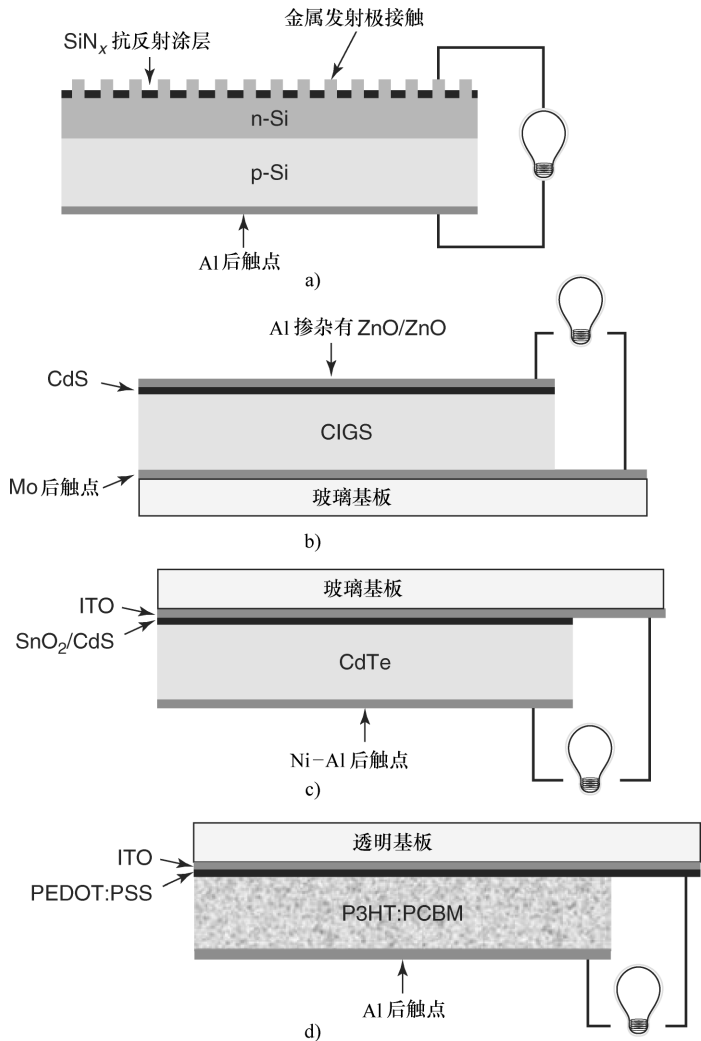


图 17.1 典型的器件结构（其中入射光来自每个设备的顶部）

a) 晶片 Si b) 薄膜 CIGS c) CdTe 薄膜 d) 本体异质结太阳能电池

上才能发挥作用。其结果是，在 2006 年世界范围内卖出的模块的 0.3% 基于 CIGS 而 2.7% 含有 CdTe^[10]。

类似于硅和 CIGS 型器件，CdTe 太阳能电池使用 p-n 结以产生来自于入射太阳光产生的电流，图 17.1c 显示了 p 型 CdTe 和 n 型 CdS 层组成的该异质结。因为 CdTe 需要和 CdCl_2 沉积活化^[13]，在该装置上的该薄膜实际上是以相反的顺序沉积于那些 CIGS 器件。因此，使用透明基板如玻璃是非常重要的。顶部接触是十分导电的和透明的锡掺杂氧化铟（ITO）层，它们有很好的光透射性且容易传输电子。其结果是 CdTe 太阳能电池不需要金属网格在上表面。背面接触的主

要功能是传输载体, 因此它由一个连续的金属镀层形成。在没有掺杂剂的 SnO_2 内是 ITO 和 CdS 之间填充的一些物理空洞, 防止这些层之间的短路将降低设备性能。

对于单个 CdTe 电池来说迄今为止最高的效率为 16.5%^[10], First Solar 公司生产的模块具有 11% 的效率^[15]。First Solar 公司已经脱颖而出成为世界上最大的太阳能电池制造商, 在 2009 年拥有 1.1GW 的年产能^[13], 因此该公司能够生产目前成本最低的模块。

很多工艺可以达到 5% 的效率, 虽然较低但仍然比较客观。已经报道了用高分子半导体吸收剂的太阳能电池本体异质结 (BHJ) 结构, 如图 17.1d 所示^[16]。太阳光入射至基板正如图所示的单元, 然后穿过 ITO 和聚 (3, 4-亚乙基), 聚 (苯乙烯 sulfanate) (PSS 的 PEDOT) 层, 这样被选择为有效地透射光和有效传输空穴到电池外。该光然后由供体聚 (3-己基噻吩) 在所述吸收层 (P3HT) 链吸收。电子/空穴对保持很大程度上局限在 P3HT^[17], 所以与电子受体 (6, 6)-苯基 C61-丁酸甲酯 (PCBM) 的随机散布配置必须被采用。如果电子/空穴对到达 P3HT 和 PCBM 域之间的交界处在它们重新结合之前, 电子将移动到受体, 空穴将保留在供体中。现在已经分离的电荷载体将漂移到相对触点, 那里它们可以从太阳能电池中提取。

因为 P3HT 的直接带隙和 105cm^{-1} 的高光吸收系数, 材料的仅为 240nm 厚的薄膜, 需要吸收入射太阳辐射的 95% 以上^[18]。这是与数百微米厚的硅需要吸收光的量相比显著小的材料。P3HT 的带隙电压为 1.9eV, 然而这样的聚合物只强烈吸收范围为太阳光谱的可见光部分^[18], 传输在 IR 的峰部范围^[12]。其结果是, 在迄今报告的 P3HT/PCBM 吸收剂制作的太阳能电池比那些上述基于硅、CIGS 和 CdTe 的器件效率更小。基于聚合物的太阳能电池的主要优点在于当在适当的溶剂的使用和沉积热处理步骤进行中它们的溶液可加工性高。其中的一些处理条件及其对器件性能的影响是描述于参考文献 [16, 18-20]。这里所描述的基本 BHJ 器件上的变化, 也可以在参考文献 [21] 中找到, 最近取得了较好的效率, 其大于 8%^[22]。

而基于聚合物的太阳能电池已达到相当可观的效率, 但其工作时间相对较短到以小时至数年计^[23]。这个时间表明明显短于 20~30 年的硅、CIGS 或 CdTe 电池的工作时间。计算预测, BHJ 电池具有 5%~10% 的效率的 5~10 年的寿命将是很大的电力成本竞争力, 这取决于生产全模块和安装它们的成本^[24]。不满足于等待那种长期稳定的论证, Konarka 公司已经生产和销售基于聚合物的光伏产品, 可以集成到一台笔记本计算机的情况下, 或搭配充电器供电手机。这种电池已经证明最大效率可达 6.4% 和性能达到或期间独立测试^[25]在 80% 以上。这些颇具发展潜力早期结果给出的聚合物为基础的太阳能电池的效率和寿命目标的方法。

17.3 小面积和大面积打印光伏器件

硅晶片基太阳能电池显然需要用于载体流动的金属通路，并且这些图案触点通常是由有相当高的生产率和良好的再现性丝网印制^[9]来制成的。这种太阳能电池组件已进行一连串的寿命和结构的稳定性测试，包括在多个几十年的户外作业的终极寿命试验均表现良好。即便如此，特别是在改善降低光的需求方面都在积极研究。在太阳能电池的顶部的任何金属接触会阻止光线的进入，因此降低这些接触线的宽度会使更多的光线到达晶片并产生电力。丝网印制的金属线通常接近 100 μm 宽，其努力生产出更窄的特征却受到无意中形成的换行和不均匀性的阻碍^[9]。见表 17.1，喷墨打印能够制作特征尺寸，比丝网印制的特征尺寸小 1/5 ~ 1/2，这会留下更多的晶片露出，增加活性面积。显然有显著的效率损失的晶圆阴影由金属网格顶部接触产生，可以通过更广泛的丝网印制线移动到较窄喷墨打印线来降低。

表 17.1 三种适用于太阳能电池可用于金属触点打印方法的分辨率

喷涂工具	典型特征尺寸/ μm
屏幕	50 ~ 150
气溶胶喷射	20 ~ 150
喷墨打印	20 ~ 50

打印较窄的接触线的能力不是喷墨打印金属在硅基太阳能电池中的唯一的潜在益处。丝网印制具有降低材料的利用率和降低器件的成品率这几个固有的局限性。最明显的局限性是，包含所述图案的接触屏会实际接触晶片，这可能会导致晶片断裂。任何产品损坏都引起人们的关注，但这个问题有这样的潜力去要求输入一个更大的比例的晶圆流，今后会随着企业寻求节省资金而使用更薄的硅片。次要问题是丝网印制没有全部应用于浆料转移到太阳能电池。一些浆料残留在装置中，从而降低利用和不必要地增加了每个所产生的太阳能电池的成本。喷墨打印接触实际上可以解决这两个问题。所述打印头在晶片的表面上方保持平衡，同时提供墨水，所以在打印过程中有很小的断裂晶片危险。墨水也被放置仅在晶片的所需区域中，结果是不浪费多余的涂覆表面。

美国国家可再生能源试验室（NREL）已经探索出喷墨的银基金属有机分解器（MOD）墨水，使用于金属化硅基和 CIGS 太阳能电池。先前 Si 基喷墨线实际上是相当宽的，宽度是 250 μm ，所得到的电池的效率是很低的，只有 8%^[26]。在银墨修饰后和采用较小的喷嘴的喷墨系统沉积，线路宽度被减少到 110 μm ，可以获得大于 13% 的电池效率^[27]。这更好地喷射银墨水印在 CIGS 电池的效率是相当低的，只有 11%。使用在银之前一个内部开发的镍 MOD 墨水在 80 μm 宽

的镍线的沉积,其效率提高到 12%,但相比传统上在真空下完成具有 16% 的效率的 CIGS 电池,该值仍然较低。用于 CIGS 器件的混杂因素是在空气中高温下延长打印时间(约为 1h)。在空气中加热控制单元,相似的时间段其效率也降低到 12%。

类似于喷墨打印,气溶胶喷射打印可以用于具有良好的分辨率图案的金属线打印(见表 17.1)。气溶胶喷射是一个比喷墨打印更灵活的技术,它可以容许墨水的性能(如黏度和颗粒尺寸)在一个较宽的范围内的,因此在硅基太阳能电池的打印中进行了很多的研究。在一个较为成功的研究中,经修饰的商业银丝网印制膏气雾剂喷出宽度为 $70 \sim 160 \mu\text{m}$ 薄的金属籽晶层^[28]。然后将电池置于光诱导的镀浴中,以增加与额外金属线的厚度。毫不奇怪,这些电池片中有较宽金属线的 15.8% 效率低于窄线的器件的 16.1% 效率。

不仅金属触点需要被图案化在硅基太阳能电池的顶部,它们也必须焊穿抗反射涂层。典型的做法是通过加入 PbO 玻璃与 SiN_x 反应^[29]。这两种化合物必须是相靠近才可进行所需的反应,所以研究中的一个试验途径是对于喷墨或丝网印制,其中其含有高浓度的 PbO 玻璃,接着是没有玻璃的墨水。这种方式不仅将把的 PbO 与 SiN_x 进行物理接触,而且金属顶端单独涂层也将具有比底层更高的导电性。这样是有益的,因为高的导电性的金属线能够迅速和有效地将电子传输出太阳能电池。一个可替代的方案是通过喷墨出水溶液为酸性的 NH_4F ,其微溶于水的聚合物层中形成 HF 来蚀刻在抗反射涂层上^[30]。该方法需要在打印后在水中进行后续的漂洗步骤,除去聚合物和所有的反应产物,包含这种技术生产的成品电池具有非常好的 16.4% 效率。

一种替代提升太阳能电池效率的方法是通过把窄的金属化层放在刻有图案的硅晶片的顶表面上,如图 17.2a 所示,将所有的触点放于背面。这种几何结构的变化,需要两种不同金属的图案,如在图 17.2b 中所示的叉指式触点,而且也需要改变晶片的 n 型和 p 型区域位置。代替图 17.1a 所示的明确定义的连续层,所述 n 型区域必须穿透到晶片图案的镜像发射极接触,并且同样适用于在 p 型区和 Al 背面接触。

为了实现上述的叉指式触点,金属和掺杂剂必须在硅晶片的背面表面上的精确位置上进行可重复沉积。接触的几何结构也将需要优化,以达到最佳的效率。做所有这些事情时喷墨打印是一个极好的方法。数字驱动沉积过程使得测试新的模式变得容易,这是因为结构优化是很重要的。许多打印机可以设置为相同的运行过程中打印多种墨水,所以可以在不用改变墨盒和不用重新对齐打印头的情况下后前接触(back-and-front contact)的墨水可迅速沉积。

正如前面所述,喷墨打印可能对那个进入制造接触到两个硅和 CIGS 型太阳能电池中的图案化特征有着显著积极的影响。金属和掺杂剂的墨水有着可以沉积在微米级的特征而不与太阳能电池表面接触,并可以迅速调节可掺入图案,从而

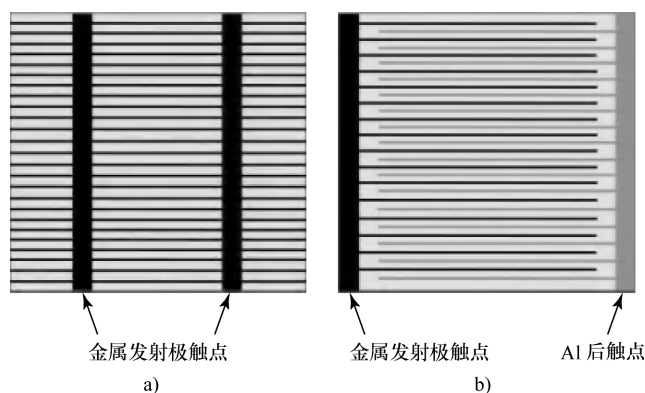


图 17.2 顶视图

a) 传统的发射极触点网格和一个硅基太阳能电池的正面 b) 叉指式触点的硅基太阳能电池的背面

加速发展。从目前的生产选择丝网印制转向喷墨打印看，这些都是很好的理由。然而，用于喷射的地方上的沉积速率有一些明显的局限性，注意墨水的要求是很重要的。喷墨打印需要低黏度和非常小的颗粒，这限制了固体含量。反过来讲，低的金属或掺杂量需要多道涂层，以积累足够的材料来适当的进行，因而一些过程需要很长的时间才能完成。要解决这个问题，肯定会需要更多的墨水和打印机的发展。

除了金属，还可在薄膜太阳能电池的多个层中利用喷墨打印金属进行溶液沉积。涂覆表面实际上是比沉积的图案更容易进行。多个喷墨头可通过使用扩散良好的墨水来使表面迅速地涂覆，并且不同的喷嘴可用于每道涂层墨水的沉积。其结果是，如果一个喷射点不良该薄膜仍具有功能。这种情况最有可能留下空白打印线路或可能缩小与杂散液滴的两条线，从而创造一个无功能或效果不佳的设备。

喷墨打印仍然是全球光伏产业的薄膜沉积解决方案的一个新的后起之秀，如超声波喷涂^[31]、旋涂法^[32]以及刮刀涂布技术^[33]是更占优势的。近年来一些显著的光伏器件已解决了所有的四个技术问题，许多甚至媲美真空沉积制造的产品。大多数喷墨设备已经在 BHJ 配置中使用有机材料。构成这些太阳能电池的聚合物可以合适地可溶于各种溶剂中，所以研究人员已经能够从概念验证的旋涂设备移动到更通用的和可制造的喷墨打印或超声波喷雾太阳能电池中。如表 17.2 列出的喷墨、喷涂和旋涂的设备的效率都非常相似。

许多聚合物墨水使用的是高和低沸点的组合溶剂，以利用它们不同特性的优点。P3HT 和 PCBM 溶于具有足够低的沸点的氯化溶剂如氯苯，它可以在打印过程中迅速蒸发掉并堵塞射流固体。堵塞射流很容易漏喷或无法喷射，这妨碍了打印的过程。如四氢化萘和均三甲苯高的沸点溶剂，可以通过加入它们以防止墨水过快干燥。恰当地选择溶剂的混合溶解吸收体部件和喷射井，它们也能促进一旦墨水到达基板的涂层均匀。当一个膜的厚度只有 100 ~ 200nm 时，它的厚度差距

太大，它上面和下面的膜层实际上可以相互接触，并且所造成的潜在的短路会损害太阳能电池的性能。显然必须避免这样的情况。

表 17.2 列出了这些太阳能电池中 P3HT 用于沉积吸收剂的墨水的量是相当低的，其他类似的墨水的总聚合物组分其通常小于 5%（重量）^[39]。这样低的浓度将需要大量的墨水，并可能通过多次沉积来得到足够量的活性组分。墨水和打印机的进一步发展最终应通过使墨水的沉积具有高得多的固相含量来避免这种瓶颈。

表 17.2 BHJ 器件的比较，其中所述吸收剂是使用溶液方法制备的^[34-36]

沉积法	P3HT 重量（%）	活性区域/cm ²	效率（%）	参考文献
旋涂	1.4	0.16	2.64	[34]
喷墨	0.3	0.16	2.40	[34]
刮刀涂布	1	0.2	4.1	[35]
喷墨	1	0.2	3.5	[35]
喷墨	1	0.09	3.71	[36]
喷涂	0.2	0.11	3.2	[37]

薄膜 BHJ 太阳能电池的其他部件如 PEDOT: PSS 和 ITO 层，也已成功地可以被喷墨打印。NREL 相比于 PEDOT: PSS 使用喷墨打印、旋涂或喷涂来沉积该薄膜，并发现其中的技术并无显著差异^[40]。当这些层被纳入标准 BHJ 太阳能电池中时，该装置的效率介于 3.3% ~ 3.6%。其他研究者喷墨打印的 ITO 纳米颗粒悬浮在乙醇中，加热处理形成薄膜，然后这些膜需要形成 BHJ 电池的其余部分就结束了^[41]。最终的器件效率为 2.1%，相比之下，准备用 ITO 溅射控制装置的效率为 3.8%。尽管有相当大的差异，但这些结果表明，喷墨打印的 ITO 具有潜力来促进光伏电池的发展。

聚合物显然不是唯一的可以从溶液沉积薄膜的方法，尽管在特定的 CIGS 中可能更加困难。这三金属（three-metal）部件在不同的溶剂中有不同的反应，所以需要细心的操作，让它们都以适当的数量溶解在溶液中。上述用于 ITO 的方法中，纳米颗粒在溶剂中的分散体是一种方式。例如 ISET 公司，打印了混合铜、铟和镓的氧化墨水^[42]。这种墨水以水作为溶剂，这是一个明显的优点，因为它避免了伴随使用的更特别的溶剂对于环境和健康潜在负面的影响。氧化膜在形成气体的条件下被还原成金属，然后硒化以形成 CIGS。在钼镀膜玻璃中，这个过程产生了 13.6% 的高效率小面积电池，以及效率是 10.1% 的钼箔。尽管有这些合理的良好效率，但该多步骤制造工艺略成本密集型，因此不够理想。

其他巧妙的化学方法已经被开发出来，可以直接从溶液中沉积 CIGS。在没有方式来防止它时水会迅速氧化大多数金属，因此使用其他溶剂可以避免这个问题。例如胍基墨水，已被用来通过旋涂沉积相关的吸收材料 CIGS 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ ^[43,44]。两种非常密集的材料已被纳入于如图 17.1b 所示的装置结构，且 CIGS 太阳能电池的效率是 12%，而 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ 电池的效率是 9.7%。

不仅是这些效率有益于溶液吸收剂的处理,在制备只需要沉积和加热过程的步骤也可能被组合成在加热的基板上打印墨水这一单一步骤。这些考虑对于低制造成本来说都是很重要的。而肼是对于这些薄膜沉积的一种良好的化学选择,也有需要专门的设备来安全地处理它显著毒性的问题。这种方法的大规模生产是不可行的,但它可以作为一种未来墨水的发展模式。

上面的讨论暗示了几件事情。聚合物可以使自己很好地被喷墨打印上,但它们不容易传输载流子,因此基于这些的太阳能电池具有相当低的效率。无机物如硅和 CdTe 具有更大的迁移率,这使光伏器件具有很高的效率,但可打印墨水对这些材料已经更难以发展。其中一直是有效的方式之一是暂停使用纳米无机物溶剂,考虑使用如 P3HT 聚合物时它并不需要太大的伸展空间。相结合两种聚合物和无机物长处的混合设备确实正在积极地研究当中,一个例子是由硅在 P3HT 的纳米颗粒悬浮和这些器件具有 1.5% 的效率^[45]。在可进行大规模制造之前,混合设备将需要更多的发展。

太阳能电池的薄膜层可以通过喷墨打印、旋涂、刮涂或气溶胶喷涂来使溶液沉积。行之有效的纺丝和喷雾技术可以快速涂覆大面积基板,这些基板被用来制造大多数这些膜。喷墨打印的器件迄今为止往往具有较小的活性区域,正如以上实例说明所讨论的。此功能不与大型和高速的制造要求相一致,所以更多的多头打印机设备正在开发,那些需要喷墨打印快速覆盖更大的区域。新的墨水化学合并到更大的固态载荷将小型化需要涂覆的数量并进一步加速薄膜沉积。

在这里讨论的硅、CIGS 和 BHJ 器件的实例的基础上,很显然喷墨打印在有助于太阳能电池的生产工艺方面具有很大的潜力。最直接的短期影响将发生在沉积金属墨水图案充当的硅基电池触点上。从长期来看,打印薄膜的生产规模和速度应达到的工程目标需要协调多个喷嘴完成一个复杂的动作。制造商目前正在解决这个问题,打印的金属墨水在以下部分中讨论。

17.4 商业喷墨打印制备光伏产品

喷墨打印在光伏产业中仍处于起步阶段,当前工作的重点是在研发水平提高与在不久的将来进入商业化生产。除了在大学和国家试验室的研发水平,有几家公司正在积极开发针对光伏产业使用的设备。目前大多数工作指向于打印的接触。在光伏行业中,公司可以被分成两个不同的类别:喷墨头制造商和喷墨系统的制造商。

第一类是填充有传统喷墨头的制造商。观察光伏工业系统所使用的喷墨头,实际上是没有限制的。几乎所有的喷墨头都是潜在候选者,都集成在商业系统中。选择主要是由喷嘴的大小确定的,所希望的液滴体积和其与使用的墨水相互

作用。所期望的图案的尺寸决定了所需的液滴体积。需要用于打印窄金属网格的小液滴,以及较大的液滴是在均匀的膜的沉积上更为有用。由于这样的事实,一些用于光伏应用的是化学活性的墨水,不是所有的喷墨头都将会与所有墨水相溶。这个事实展现出了喷墨头的选择有重要的作用。由于这些喷墨头将用于恶劣的环境下,喷墨头的可维护性和耐用性是其他的重要选择标准。

第二类是一个生产基于喷墨的沉积设备和专门从事用于太阳能电池的生产设备的组合公司,其中之一是建立与开发一个唯一的专门为光伏产业喷墨系统为目的的起动公司。几个这些所讨论的集成企业都包括在下面的内容中,并且它们活动的当前概况都是在公共领域中可用信息基础上给出的。本概述可以被看成可能是不完整的。

XjetSolar 公司可能是完全专注于制造喷墨设备的晶圆硅基光伏金属化的公司。建设这样一个专门的系统的困难是超过 100 个喷墨头需要完成每秒约 $156\text{mm} \times 156\text{mm}$ 晶圆的吞吐量这个必要的事实。需要这样大数目的喷墨头是因为多个层需要被打印到沉积材料的所需厚度。由于不可能来防止堵塞和喷嘴的不喷吐, XJET 已经设计了能同时保持所有喷嘴轨道的一个复杂系统。一旦喷嘴行为不当,内置冗余系统的另一个的喷嘴来代替受影响的喷嘴完成任务。显然,当太多的喷嘴发生故障时,系统维护是必要的。采取 XjetSolar 公司的方法是允许最小的停机时间和拥有最大的生产力。

施密德 (Schmid) 集团是一家知名的光伏产业设备供应商,它还发展出了具有生产规模的喷墨打印机。他们设计的打印机用来处理多个应用程序,例如打印蒙版或所期望图案的负像。使用蜡或光致抗蚀剂材料来进行广泛打印经验的负面打印。打印时蜡或光致抗蚀剂是很容易理解的,在喷墨界使用负像的方法需要加入额外的处理步骤,以获得正面图像,即蚀刻、电镀、光诱导的镀覆和掩膜的剥离。系统已被足够快的开发,可以与符合所要求吞吐量的生产线所兼容。施密德公司还提供了用于测试目的的一个较小的系统。虽然这种打印机能够直接打印金属化和有掺杂剂的墨水,但它并不允许对于生产速度进行控制。此外,施密特公司已经开发了另一种非接触式打印系统,该系统不使用喷墨打印,可用于沉积金属墨水。这种方法是激光转印,在这里激光被用于将金属从转印辊片材传送到太阳能电池上。

PixDro 公司是 Roth & Rau 公司的子公司,是另一家知名光伏产业的设备供应商,已开发出可在喷墨打印电池生产中使用的通用平台。该系统的大小不同,从台式到应用于研发,再到全面高通量单位。大多数系统是模块化的,这使得它们能够很容易地集成到更大的生产系统当中。而这些打印机不专门针对于光伏产业,提高效率的一些成功方式在特定接触形成墨水打印时已经完成。显然,由于它们的通用设计,该 PixDro 公司打印机也可使用于许多其他应用程序。

值得一提的两个活跃在光伏领域的打印企业是 Fujifilm Dimatix 公司和 Optomec 公司。Fujifilm Dimatix 公司和他们的 Dimatix 材料打印机在研发领域有一个很高的水平。这一系列打印机的台式版本被用在所有类型和电池研发的各方面,其中包括金属、吸收材料、透明导电氧化物等许多地方。因为它的低墨液消耗量和一次性喷墨头,它广泛地使用于有机光伏吸收发展。即使它不是一个喷墨系统,但 Optomec 公司的气溶胶喷射值得一提的是其先前所论述的沉积小型特征尺寸,需要光伏金属化的能力。此外,该气溶胶喷射系统具有在光伏产业的潜力,因为它对墨水配方要求不太严格。然而,它的局限性在于在高吞吐量条件下图案的多功能性不足。

总体而言,光伏发电中喷墨打印工业的使用仍处于起步阶段。但是,考虑到行业目前的增长和设备成本较低,整合喷墨生产线系统的需要将迅速增加。有几家公司已经明确要夺得先机,开发可直接用于生产线的系统。为了使大规模实现集成,墨水、喷墨头和沉积系统的进一步发展是必需的。这将是所有这三种的结合,这将最终导致喷墨打印在生产的光电器件中成功使用。

17.5 小结与展望

在不断追求产生越来越大而多的电力中,光伏是一个贡献小却潜力巨大的领域。扩张部署大面积的太阳能电池组件仍然过于昂贵,主要方向是降低费用,包括切割工序并结合更快的生产技术。喷墨打印是特别令人感兴趣的,因为它可以被用于直接沉积构建单独的太阳能电池和全模块所需的薄膜和线条。虽然这种技术尚未发现在太阳能电池的制造中广泛使用,但在用于硅基太阳能电池在特定的金属化方面它具有巨大的潜力。不仅可以沉积金属线而无需额外的图案化步骤,而且喷墨打印的非接触性质还意味着硅基晶片将不会在沉积过程中破裂。

即使喷墨图案化触点接近商业化,但全面的薄膜沉积仍在实施的早期阶段。有机装置已经成功地打印出来,但它们一般都相当小。覆盖面广后将需要多喷嘴头及相应的可以识别哑火和解决问题喷嘴的控制软件。这种打印机也正在发展之中,但是它们尚未被证实正在生产。

尽管还需要设备的进一步进步,集成喷墨打印机到光伏制造的最显著障碍是新的墨水和装置结构的长远发展。喷墨打印规定的黏度和颗粒尺寸的限制通常导致低活性种加载,因此,可能需要足够的层数以构建足够量的材料。使用纳米粒子为基础的墨水是解决这个问题的方法之一。墨水的高固体负载在升高温度的过程中是稳定的,其中它们的较大黏度可以降低到可打印范围也是可能的。除了更容易的可打印墨水,新型的太阳能电池结构具有更小的图案区域而不是大面积薄膜,这样可以加快喷墨打印的集成。喷墨打印用于沉积图案是十分理想的,并且

它也可以快速成型, 因为它的数字化性质允许使用快速和更加容易的编辑模式。

尽管存在需要更多必要的发展这一事实, 但喷墨打印具有很大的潜力, 其有助于迅速和高容量太阳能电池生产。这种贡献应该把光伏组件的价格降下来, 这反过来会使太阳能产生的电力更经济实惠。由于这种变化发生, 越来越多的人将能够把技术用于自己的家庭和企业, 从而最终利用可再生能源来源——地球的太阳。

参 考 文 献

1. Holdren, J.P. (2008) Presidential address: science and technology for sustainable well-being. *Science*, **319**, 424–434.
2. Us Energy Information Administration (2010) International Energy Statistics - Electricity, <http://www.eia.doe.gov> (accessed January 14 2011).
3. Us Energy Information Administration (2010) International Energy Outlook, <http://www.eia.doe.gov> (accessed January 14 2011).
4. Lewis, N.S. and Nocera, D.G. (2006) Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103**, 15729–15735.
5. Solarbuzz (2010) Solarbuzz Retail Pricing Environment, <http://solarbuzz.com> (accessed January 14 2011).
6. Green, M.A. (2001) in *Clean Electricity from Photovoltaics* (eds M.D. Archer and R. Hill), Imperial College Press, London, pp. 149–197.
7. Green, M.A. (2009) The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution. *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, **17**, 183–189.
8. Shockley, W. and Queisser, H.J. (1961) Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, **32**, 510–519.
9. Ghannam, M., Sivoththaman, S., Poortmans, J., Szlufcik, J., Nijs, J., Mertens, R., and Van Overstraeten, R. (1997) Trends in industrial silicon solar cell processes. *Sol. Energy*, **59**, 101–110.
10. Miles, R.W., Zoppi, G., and Forbes, I. (2007) Inorganic photovoltaic cells. *Mater. Today*, **10**, 20–27.
11. Sunpower Corporation (2010) E19/240 AC Solar Panel Datasheet, <http://us.sunpowercorp.com> (accessed October 12 2010).
12. Fahrenbruch, A.L. and Bube, R.H. (1983) *Fundamentals of Solar Cells*, Academic Press, Inc., New York.
13. Birkmire, R.W. and McCandless, B.E. (2010) CdTe thin film technology: leading thin film PV into the future. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **14**, 139–142.
14. Bonnet, D. (2001) in *Clean Electricity from Photovoltaics* (eds M.D. Archer and R. Hill), Imperial College Press, London, pp. 149–197.
15. First Solar, Inc. (2010) FS Series: PV Module Datasheet, <http://www.firstsolar.com> (accessed October 13 2010).
16. Mayer, A.C., Scully, S.R., Hardin, B.E., Rowell, M.W., and McGehee, M.D. (2007) Polymer-based solar cells. *Mater. Today*, **10**, 28–33.
17. Sirringhaus, H., Brown, P.J., Friend, R.H., Nielsen, M.M., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B.M.W., Spiering, A.J.H., Janssen, R.A.J., Meijer, E.W., Herwig, P., and de Leeuw, D.M. (1999) Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, **401**, 685–688.
18. Coakley, K.M. and McGehee, M.D. (2004) Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chem. Mater.*, **16**, 4533–4542.
19. Po, R., Maggini, M., and Camaioni, N. (2010) Polymer solar cells: recent approaches and achievements. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 695–706.
20. Borchert, H. (2010) Elementary processes and limiting factors in hybrid

- polymer/nanoparticle solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1682–1694.
21. Helgesen, M., Sondergaard, R., and Krebs, F.C. (2010) Advanced Materials and processes for polymer solar cell devices. *J. Mater. Chem.*, **20**, 36–60.
 22. Nicholson, P.G. and Castro, F.A. (2010) Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometre scale characterization. *Nanotechnology*, **21**, 492001.
 23. Jorgensen, M., Norrman, K., and Krebs, F.C. (2008) Stability/degradation of polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **92**, 686–714.
 24. Dennler, G., Scharber, M.C., and Brabec, C.J. (2009) Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Mater.*, **21**, 1323–1338.
 25. Konarka Technologies, Inc. (2008) June 24 2008 press release, <http://www.konarka.com> (accessed October 13 2010).
 26. Kaydanova, T., van Hest, M.F.A.M., Miedaner, A., Curtis, C.J., Alleman, J.L., Dabney, M.S., Garnett, E., Shaheen, S., Smith, L., Collins, R., Hanoka, J.I., Gabor, A.M., and Ginley, D.S. (2005) Direct write contacts for solar cells. Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005, pp. 1305–1308.
 27. van Hest, M.F.A.M., Curtis, C.J., Miedaner, A., Pasquarelli, R.M., John, K., Hersch, P., and Ginley, D.S. (2009) Inkjet printed contacts for use in photovoltaics. 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), pp. 001736–001738.
 28. Mette, A., Richter, P.L., Hörtel, M., and Glunz, S.W. (2007) Metal aerosol jet printing for solar cell metallization. *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, **15**, 621–627.
 29. Hörtel, M., Gutberlet, T., Reller, A., and Glunz, S.W. (2010) High-temperature contact formation on n-type silicon: basic reactions and contact model for seed-layer contacts. *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 476–484.
 30. Lennon, A.J., Ho-Baillie, A.W.Y., and Wenham, S.R. (2009) Direct patterned etching of silicon dioxide and silicon nitride dielectric layers by inkjet printing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1865–1874.
 31. Mooney, J.B. and Radding, S.B. (1982) Spray pyrolysis processing. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **12**, 81–101.
 32. Meyerhofer, D. (1978) Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.*, **49**, 3993–3997.
 33. Quintans Carou, J., Wilson, S., Mottram, N., and Duffy, B. (2009) Asymptotic and numerical analysis of a simple model for blade coating. *J. Eng. Math.*, **63**, 155–176.
 34. Lange, A., Wegener, M., Boeffel, C., Fischer, B., Wedel, A., and Neher, D. (2010) A new approach to the solvent system for inkjet-printed P3HT:PCBM solar cells and its use in devices with printed passive and active layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1816–1821.
 35. Hoth, C.N., Choulis, S.A., Schilinsky, P., and Brabec, C.J. (2009) On the effect of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on inkjet printed organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, **19**, 5398–5404.
 36. Eom, S.H., Park, H., Mujawar, S.H., Yoon, S.C., Kim, S.-S., Na, S.-I., Kang, S.-J., Khim, D., Kim, D.-Y., and Lee, S.-H. (2010) High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additives. *Org. Electron.*, **11**, 1516–1522.
 37. Steirer, K.X., Reese, M.O., Rupert, B.L., Kopidakis, N., Olson, D.C., Collins, R.T., and Ginley, D.S. (2009) Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 447–453.
 38. Tekin, E., Smith, P.J., and Schubert, U.S. (2008) Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*, **4**, 703–713.
 39. Krebs, F.C. (2009) Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 394–412.
 40. Steirer, K.X., Berry, J.J., Reese, M.O., van Hest, M.F.A.M., Miedaner, A., Liberatore, M.W., Collins, R.T., and Ginley, D.S. (2009) Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells. *Thin Solid Films*, **517**, 2781–2786.

41. Jeong, J.-A., Lee, J., Kim, H., Kim, H.-K., and Na, S.-I. (2010) Ink-jet printed transparent electrode using nano-size indium tin oxide particles for organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1840–1844.
42. Kapur, V.K., Bansal, A., Phucan, L., and Asensio, O.I. (2002) Non-vacuum printing process for CIGS solar cells on rigid and flexible substrates. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002, pp. 688–691.
43. Liu, W., Mitzi, D.B., Yuan, M., Kellock, A.J., Chey, S.J., and Gunawan, O. (2009) 12% efficiency $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ photovoltaic device prepared using a hydrazine solution process. *Chem. Mater.*, **22**, 1010–1014.
44. Todorov, T.K., Reuter, K.B., and Mitzi, D.B. (2010) High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Adv. Mater.*, **22**, E156–E159.
45. Liu, C.-Y., Holman, Z.C., and Kortshagen, U.R. (2010) Optimization of Si NC/P3HT Hybrid Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2157–2164.

第 18 章 喷墨打印电化学传感器

Aoife Morrin

18.1 简介

传感技术已成为一项重要而普遍的技术，在人们的生活中无处不在^[1]。传感技术通过允许人们以日益复杂的方式对与环境相互作用的实时信息进行收集来驱动数字化时代。例如，在过去几十年里，在医疗诊断领域里有大量的传感器已开发并且实现商业化。这已开创的系统，如各种分析血的分析仪（i-STAT[®]）和血糖生物传感器（MediSense ExacTech[®]）^[2]。这种传感器商业化的趋势将继续作为新技术来发展，它可以满足一些领域传感器市场的需求，例如护理点（POC）医疗诊断、现场环境监测、国土安全和智能食物的包装。化学传感器技术也将通过附加的新兴应用领域来发展，因为社会需要人们增加与环境相关的知识并希望得到获取和处理信息的新途径。

在相关文献中有许多关于化学传感器的分类和定义。一个广泛的定义（IUPAC^[3]）给出如下：

“化学传感器是一种仪器设备，它将化学信息和从一个特定样品组分的浓度到总的组合物分析转化成有用的信号。上面提到的化学信息可能源于化学反应的分析物或由系统影响的一个物理性能。”

这个定义是包罗万象的，因此没有规定的一些附加属性/异议。对于传感器技术，这些定义已经发展成为内在关联，例如，小型化、测量的实时信息、在日益复杂的环境中感测和低成本的制造。这些只是由传感器终端用户对于该技术的一些要求，而研究界必须解决问题。通过不同的学科和采用新技术如纳米技术正像空方法来开发衔接，使研究界实现新的快速发展，得到尖端的检测平台。

传统上，传感器根据所采用的传导方法来分类，如光学、热学、电磁、机械和电化学。其中，作为一个用于获得实时信息的强有力工具的电化学传导方法已经被成功地展示。对于电活性物质它具有天生的敏感和选择性，同时也具有快速、准确、体积小、携带方便又便宜等优势。在分散的临床分析领域，这种能力已经取得了显著影响。证明这种能力的最知名的商业例子可能包括 POC 检测系统、便携式临床血液分析装置与血糖生物传感器（见图 18.1）。i-STAT 是第一个商用便携式临床血液分析仪，由一个手持式的分析仪和用于测量不同面板的

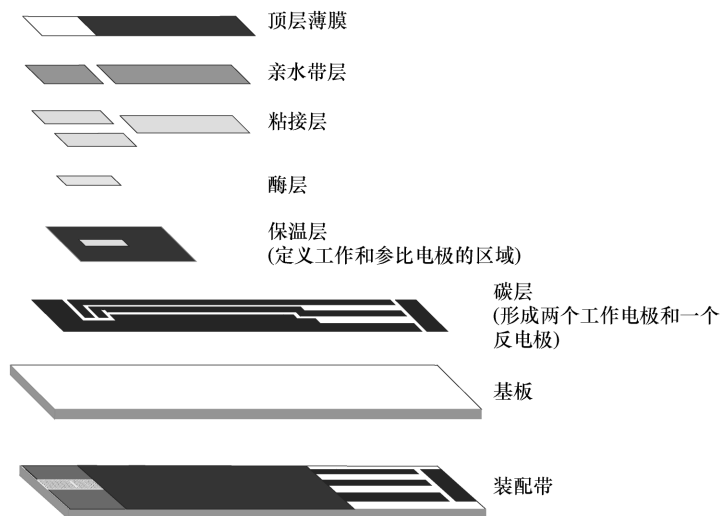


图 18.1 打印 Life Scan 公司的血糖生物传感器示意图，图中给出了各丝网印制的功能层，包括电流分析法的生物传感器和组装配带

电解质、代谢产物、血气和血中血细胞比容的一次性使用的盒组成^[4]。血糖生物传感器监测血液中的血糖水平，通过将打印电化学生物传感器带与电子仪表一起使用。这两个 POC 测试系统的商业化已经被证明是非常成功的。例如，血糖检测市场的价值估计每年至少达到 50 亿美元。最近在 2004 年收购 TheraSense 公司的大公司雅培价值 12 亿美元^[2]。这样的数字仅仅只是证明电化学传感器技术潜在经济价值的开始。

从广义上来说，电化学传感器基于三种传导机制的类别之一：电流（或伏安）、电位和电导。电化学传感器是以所涉及的化学或生物传感过程的电活性物质的检测为基础的。信号传导过程是通过控制相对于参考电极（银/氯化银）和监测作为时间函数的电流的固定值的工作电极的电位来实现的，所施加的电位作为电活性物质电子转移反应的驱动力，由此导致的电流是对电子转移反应速度的直接测量。它反映了需要识别事物的速率，同时它与靶分析物的浓度是成比例的。在电位传感器中，分析信息是通过将识别过程变成电位信号来获得的，而这种电位信号是与物质的产生或在感测过程中消耗的浓度（活性）的对数成比例的。这种装置依赖于离子选择性电极（用于获得潜在信号）的使用。被放置在一个工作电极前端的选择性渗透离子导电膜被设计来产生一个潜在的信号，而这种信号主要是由于目标离子而产生的。电导传感器测量的简单电阻/电导率定量地作为其信号变化和一个检测气敏的共模。在许多教科书和参考书中可以看到电

化学传导技术的详细理论研讨^[1,5-7]。

采用先进设备、最先进的打印技术来生产这些类型的传感器是一个令人兴奋的概念，因为它具有可以解决制造业中低成本问题的独特能力。事实上，一个子集的（喷墨）打印传感器的打印电子产品已经开始成功产生。打印电子领域拥有最近催生出来的大量新的初创公司和项目，而这些项目就是各大跨国公司生产打印太阳能电池板、显示屏和射频识别（RFID）标签。虽然打印传感器的商业成功已经达到一个很高的水平，它已经几乎完全占领血糖市场。然而，打印传感器的相关文献表明，更有趣、更多样化的研究和概念验证的工作正在发生在不同传感平台的应用上，而这些应用领域是诸如医疗和环境诊断之类。

使用打印技术的传感器的制造是一个新兴的研究与发展领域，希望它能够按照商业道路来发展，而这一商业道路是通过丝网印制的血糖生物传感器，甚至其他打印电子产品来铺平的。本章将详细地介绍美国当前最先进的打印电化学传感器和它是否适合大规模生产。具体而言，对于电化学传感器及其部件的喷墨打印工艺和材料进行了讨论。

18.2 喷墨打印传感器制造

对于许多化学和生物传感器而言，以低成本生产大量设备的能力是一个很重要的要求^[2]。例如，对于瞄准医疗自检和智能包装市场的传感器，单次使用有很多优点，因为它马上克服了交叉污染和传感器集成到一次性包装中的问题。因此，以最小的生产成本和尽可能低的特征尺寸大量制造传感器的能力，有利于提高作为微型化的一次性平台的传感器的潜力。

本领域中低成本制造的传感器主要是商业血糖试纸，每年生产的血糖试纸数有数十亿。鉴于被制造的体积，每个传感器的成本是一美分的一小部分。已成功开发的制造技术是屏幕打印。丝网印制是一种厚膜工艺，它已被运用到艺术应用中许多年，而且最近它运用于生产微型功能强大且廉价的电子电路。在 20 世纪 80 年代初，这个过程适用于电化学生物传感器的生产，而且它能够对生物传感器的商品化产生巨大的影响。迄今为止大多数最成功的电化学基础设备，包括血糖生物传感器带，已经使用屏幕打印作为制造工具。

随着人们对商业化低成本的化学传感器和生物传感器平台越来越看好，打印技术被视为一个很重要的和很有前途的技术。事实上，打印技术能够制造电子器件为打印的技术带来了乐观的期望，因为有打印技术可以作为生产工具了。事实上根据市场研究员和 IDTechEx 公司的预报，预计到 2021 年打印和潜在打印电子设备的市场价值可以达到 442.5 亿美元^[8]。

特别是已被用作一种低成本研究工具的数字喷墨打印有助于打印电子产品等

各个方面的探索,例如在试验室环境中的传感设备^[9]。在构图方面,喷墨打印是可用于原型设计的最通用的方法之一。它也允许在一个快速的过程中实现极小体积(皮升)墨水的沉积。相对于其他例如丝网印制的打印技术,这种技术可以实现高精度的图案和更大再现性的分辨率。而且事实上,墨水图案和不存在物理接触的打印头与进一步促进该过程进行的基板不需要掩膜^[10]。它也是一种材料保护技术,相对于丝网印制产生大量材料废弃物,在例如蛋白质或贵金属墨水等珍贵材料沉积方面,喷墨打印更具有吸引力。

18.3 喷墨打印传感器组件

由于人们在打印电子领域的兴趣很高,大量的材料、方法和体系结构都被开发运用到范围广泛的电子应用,包括传感。纳米技术的进步,使人们能够设计出纳米级的功能材料。与传统化学相比,它更能使人们方便地进行材料加工,通过打印建立传感器平台,从而搭建基础设施。

几个元件包括所有的传感器平台,这些包括以传感器为基础的基板(或平台)、(多个)电极、功能性传感薄膜/结构及其变形,而这些是生物分子(生物传感器)以及可能类型的保护膜的变形。该系统的组成将影响传感器的整体性能而且必须考虑到选择合适的前驱体材料,而前驱体材料将要用于制造每个组件。所有喷墨打印设备,对于材料的性能而言每个所述元素的材料加工是极其关键的。当务之急是要能够打印出高质量、稳定、可重现模式的材料来开发传感器平台,而且这种平台是很有竞争力的。这种技术是通过例如灵敏度、再现性以及反射寿命等参数来表现的。以下内容是喷墨打印传感器平台的原则要素讨论,而这些喷墨打印传感器平台是在相关文献中最新报道的。

18.3.1 基板

喷墨打印的一个显著好处是与它兼容的基板成本低。其中其通用性的原因是以试验室为基础的喷墨打印系统是平板和非接触模式下的操作,而这种操作允许使用刚性和非刚性的基板。然而,灵活的聚合物基材是一种流行的选择,特别是展示传感器制造质量时采用喷墨打印。至今,已被制造喷墨打印的传感器基材包括柔性聚合物片材^[11,12]、载玻片^[13]、纸^[14,15]、纺织材料^[16]和硅晶片^[17]。在进行选择时需要考虑任何基材的一个关键特性是其表面化学和它是否立即可与流变性的图案墨水兼容。通常情况下使表面兼容的预处理步骤是必要的。最近已开发出用于神经毒素检测的基于纸张酶的生物传感器^[14],其中溶胶凝胶前体印有纸基材的酶。用阳离子聚合物纸、聚乙烯(聚乙烯胺)并执行喷墨打印的预处理,以提高纸的润湿性,并促进二氧化硅溶胶的粘附。通过使其变为亲水

性^[18]，紫外线臭氧清洗是被用来制备基板的另一种方法。例如，Hasenbank 等人^[13]使用紫外线臭氧清洗以制备打印硫醇的金溅射载玻片，其次是为实现可定制图案表面的生物素蛋白，而这种表面多用于分析光学检测应用。

18.3.2 操作跟踪

喷墨打印并不常用来进行引导轨道和电极界面的传感器制造。一般情况下，它们仍然用更标准的技术来制造，例如旋涂法、溅射法或甚至通过其他形式诸如屏幕打印的打印。然而，用于进行磁迹喷墨打印的银纳米粒子墨水是市售的并且已经出现了使用这些墨水的传感器的报道，例如 Yang 等人^[15]报道了的充分喷墨打印超高频（UHF）RFID 模块，其中商业银纳米粒子墨水（Cabot 公司）被用于打印双电极结构。在用于无线氮传感器节点制造的碳纳米管（CNT）沉积之前，140℃的固化温度被用来烧结打印以形成导电轨后的纳米颗粒。另一种策略是作为分解墨水〔MOD（金属有机分解）墨水〕的金属-有机络合物溶液使用^[19]，由此银有机络合物被喷墨打印到基板和热转换层中，以形成由银纳米颗粒原位形成的导电银层。虽然该技术已被广泛地报道，但是没有传感器设备已经使用 MOD 方法。这大概是因为 MOD 墨水不是广泛市售和传感器的研究小组不倾向于研究和这些墨水相关的专业知识，而是选择了市售墨水或候补电极的制造方法。报道用于喷墨打印银导电轨道中的技术逼近块状银的 50%^[19,20]。Calvert 等人最近报道了在织物上的应变传感器^[16]，其中部分导电轨迹的形成是通过喷墨打印实现的。AgNO₃ 的种子层被喷墨打印到织物上，然后将织物转换成金属线，通过作为还原剂血糖的无电解电镀用。以线宽度、织物厚度、银体积分数为基础，电导率大约可以达到 $4 \times 10^3 \text{ S/cm}$ ，它的电导率大约是银的电导率低 1%。鉴于其导电性比聚合物换能器材料的导电性大得多，所述电阻相比于聚合物材料的导电的导电轨迹与应变的任何变化是不显著的。

透明导电的喷墨打印能追踪有机材料，同时聚（3，4-亚乙基）/聚苯乙烯磺酸（PEDOT/PSS）和石墨烯^[21]也已经证明了这一观点。它们还没有被广泛地运用在感测平台上，但预计将对全有机打印传感器设备的将来产生很大的影响。

18.3.3 传感器材料

可以说，传感器影响反应的最关键部分是有源传感层。传感器的性能将被所用材料类型的选择性和灵敏度、膜厚、形态、稳定性、电子传输性所决定，并依此类推。有各种类别的功能性材料通过喷墨打印被用作电换能器材料。可能最值得注意的是，已经可以用喷墨打印的这些材料是导电聚合物^[11,16,22,23]。导电聚合物是一类独特的材料，通过与电子受体和供体物种的相互作用，其导电性可以在很宽的范围内被调制。对于这一点，连同许多共轭聚合物（在基态或激发态）

的快速光学动力学,已经使得它们作为传感器活性材料具有吸引力。这些材料的实例包括聚苯胺、聚吡咯和聚(烷基噻吩)。这些“第二代”导电高分子聚合物以及更多复杂结构的“第三代”导电高分子聚合物的一个很好的教程回顾最近已经被诺贝尔奖获得者 Heeger 提出^[24]。这些材料可以通过电化学和化学合成。前者,电化学可以通过控制薄膜厚度、掺杂程度和形态来合成生产高品质很优秀的薄膜。这些电沉积膜已经被广泛地运用在高灵敏度的化学^[25]与生物传感器平台^[26]。但是,最终,电化学合成不是一个合适的方法来选择运用于商业化应用,因为它不能兼容于大批量生产。随后沉积的化学合成被认为是用作膜制造的一个更有吸引力的方法,因为该合成可以被定制以满足所选择沉积方法的要求。用于导电聚合物沉积的方法是滴铸法和旋涂法。最近,打印,特别是喷墨打印已经作为可用于沉积导电聚合物的一种有前景的技术而出现。被引用最多的这些打印薄膜的传感器应用迄今为止一直被用于气体检测,生物传感也有所报道。面临的挑战是使这些聚合物材料被用作喷墨打印加工。在最近的化学合成领域已取得许多突破,以方便打印。例如,水分散性纳米聚苯胺-十二烷基苯磺酸(PANI-DBSA)^[11]和聚苯胺-聚本乙烯磺酸钠(PANI-PSS)^[27]具有 80nm 和 30nm 的平均粒径,已经用来喷墨打印氨气传感器。图 18.2 显示出了这些材料和它们的打印薄膜的图像。水溶性的聚(3,4-亚乙基)-PSS(PEDOT-PSS)^[28]也已经被喷墨打印了好几组,并施加到各种传感器的应用中。以聚合物为基础的区域规整聚噻吩基是溶于三氯化苯中的,当它被打印到化学传感器阵列当中时,创建一系列墨水来用于检测和鉴别挥发性有机化合物(VOC)。介导喷墨打印的气相聚合反应也被报道为一种新颖的方式来创建高分辨率的导电聚合物模式^[29],其中喷墨打印氧化剂的图案被暴露在吡咯蒸气中。

碳纳米材料,如碳纳米管(CNT)是被视为另一种令人看好的有机材料,它可以用作电化学传感器的优良换能器。它们具有独特的电化学特性由于它们的 sp^2 碳单元决定的,它们具有几纳米的直径和十几微米的长度。两组碳纳米管,以多壁(MW)和单壁(SW)形式存在,并且可以通过电弧放电、激光蒸发和化学气相沉积等方法合成。

这两种类型(金属或半导体)的碳纳米管取决于其直径和螺旋度程度。它们适合作为活性振子材料,因为对于电子转移反应^[32]而言,它们具有高的电子电导率。此外,使用碳纳米管改性电极的高效电化学传感器的建设是极具前途的,因为它们促进在几个重要生物分子中的电子转移反应。这些措施包括生物分子(例如多巴胺)、烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)、过氧化氢、金属离子以及有毒气体^[32]。对于制造电化学生物传感器而言,因为其优异的导电性、吸附性和生物相容性,它们是非常具有吸引力的。碳纳米管的常规沉积需要复杂的光刻工艺和先进的沉积设施,例如等离子体增强化学气相沉积(PECVD)或仅限

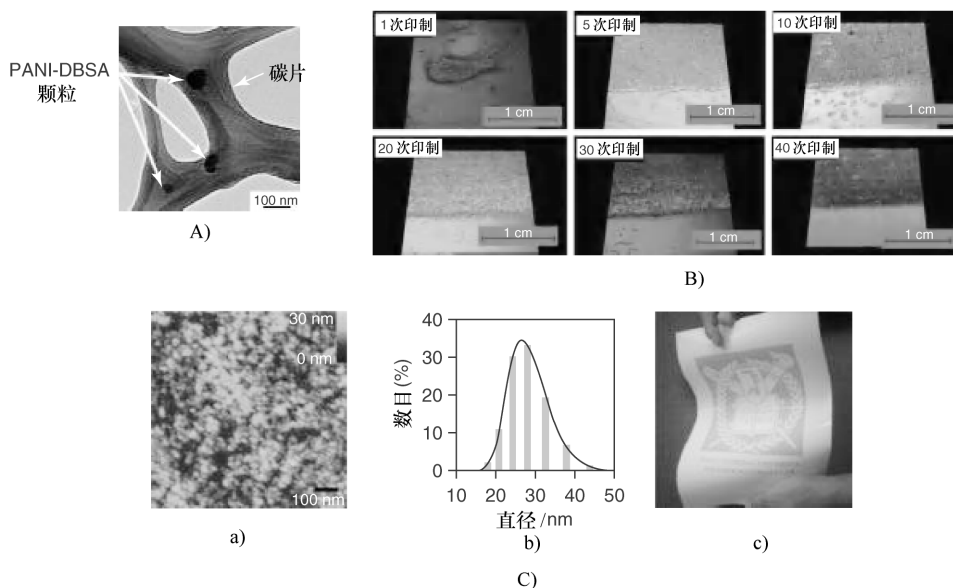


图 18.2 A) PANI-DBSA 粒子的 TEM 图像。图像是在 100keV (倍率: 200K) 条件下得到的^[30]。B) 在一定数量打印品的^[31]裸露 PET 上的 PANI-DBSA 喷墨打印的轮廓图像。C) a) 被涂层到玻璃盖玻片上的纳米 PANI-PSS 的 AFM 图像。b) PANI-PSS 纳米颗粒的粒径分布曲线。c) 用喷墨打印相纸图像, 把聚苯胺水溶液作为打印机墨水^[27]

于热耐用生长基质的燃烧化学气相沉积 (CCVD)。然而, 在碳纳米管化学的最新进展中, 溶剂中的碳纳米管的分散液和溶解成为可能。这个允许沉积的替代品, 如喷墨打印可用于沉积碳纳米管图案, 通过配制胶体悬浮液, 或甚至将溶解的材料作为可打印的墨水。例如, 对于在水中的碳纳米管的有效分散, 碳纳米管通过使用羧酸、酰胺、聚(乙二醇)和聚氨基苯磺酸基团来实现官能化。这些分散体是通过喷墨打印来构造全有机场效应晶体管^[33]的。Small 和 Panhuis 报道了一种可喷墨打印的 SWCNT 制剂, 其中水溶性导电性聚合物, 聚(2-甲氧基苯胺-5-磺酸) (PMAS) 等可被用作分散剂。对这些打印的复合膜进行了测试判断其是否响应于乙醇蒸气^[34]。碳纳米管的基本结构单元石墨烯也被成功地运用到喷墨打印当中^[21]。它是一个 sp^2 键合碳原子的单原子厚的平面片, 而且被布置在一个蜂窝状的晶格当中^[35]。通常, 单个石墨烯片材是通过使用化学气相沉积来合成的。然而, 一个重要化学路线的本体, 以溶液为基础还原石墨烯氧化物 (RGO) 涉及石墨转化为石墨烯氧化物 (GO) 通过使用强氧化剂, 然后随后还原 (GO) 分散成 (RGO) 强还原剂 (如肼)。还有一个报告关于在文献中应

用到传感器的石墨烯的喷墨打印,在那里印制 RGO 可以同时用于导电线道和用于检测 NO_2 和氯蒸气^[21](见图 18.3)的换能器。由于石墨烯是一种新兴的纳米材料,它预计将可能继续存在于新的和令人期待的薄膜电子器件的整个领域,也包括新的打印传感器平台。

已经被用于喷墨打印(用于电化学和光传感器应用)中的其他有用的换能器材料包括各种金属氧化物^[36-38]、pH 值指标^[39,40]和湿度敏感聚合物^[41]。在分辨率低至 $50\mu\text{m}$ 的情况下使用 2-丙醇作为溶剂磷脂以改变导电性为基础,被喷墨打印推动了原型碘传感器的发展^[42]。光聚合的环氧树脂含有荧光素的微球阵列被喷墨打印到许多光纤图像上,以引导展示一个简单的光学 pH 值传感器。打印球形微点的直径^[40]为 $92\mu\text{m}$ 。染料敏化的 TiO_2 被喷墨打印到作为活性层的氧化铟锡(ITO)玻璃中,其中光检测器用于检测光学 DNA 生物传感器。二氧化钛是以水为基础的而且在溶液中加入表面活性剂以确保合适的黏度和墨水的^[37]表面张力。O'Toole 等人^[39]已经喷墨打印的色度传感器材料包括 pH 值指示剂染料、溴酚蓝、乙基纤维素和四己基溴化铵。溶剂系统为 1-丁醇。作为色度乙酸蒸气传感器的示范,墨水直接被打印成一个光源发光二极管(LED)的透镜面。

传感器技术的最新进展是通过组合各种材料共同打造新的和改进的物理、电气和热性能的材料。例如,结合碳纳米管与导电聚合物可以得到具有优异催化性质的复合材料,而这种催化性质是碳纳米管与导电聚合物的电化学交换能力。这样的例子是最近开发的基于导电性聚合物/单壁碳纳米管薄膜的乳酸生物传感器,它被显示生物传感器的感光度是由于 SWNT 的存在而增加超过 40 多倍。这是由于电催化活性和由单壁碳纳米管^[43]提供的表面区域增加导致的。在这种情况下复合膜通过电化学方法进行培养,但它对于潜在的传感器应用复合材料给了一个明显的例子。这些新材料可加工性的增加将进一步增强它们在低成本可打印传感器平台方面的潜能。Panhuis 等人^[44]已经给出了可打印湿敏传感复合材料,其中生物聚合物结冷胶和黄原胶与水中的单壁碳纳米管和聚对苯二甲酸乙酯(PET)的透明复合膜的喷墨打印结合。

这些薄膜呈现了在水蒸气存在条件下电导率的一个变化过程并将其归结为该途径中的纳米管-生物聚合物-水蒸气存在的纳米管结的一个变化过程,这个变化是由于生物聚合物基质的机械膨胀导致的。此团队成功地喷墨打印聚苯胺和碳纳米管的稳定复合材料以用于电致变色应用当中(在聚合物基质中碳纳米管的负载高达 32%),其中碳纳米管的低薄层电阻结合导电聚合物的开关特性^[45]。另一种喷墨打印复合传感器材料是基于水溶性环氧化物和胺并含有足够量的碳黑^[16]。例如这种材料可以被打印或沉积为纺织品上的水凝胶从而监控一个运动

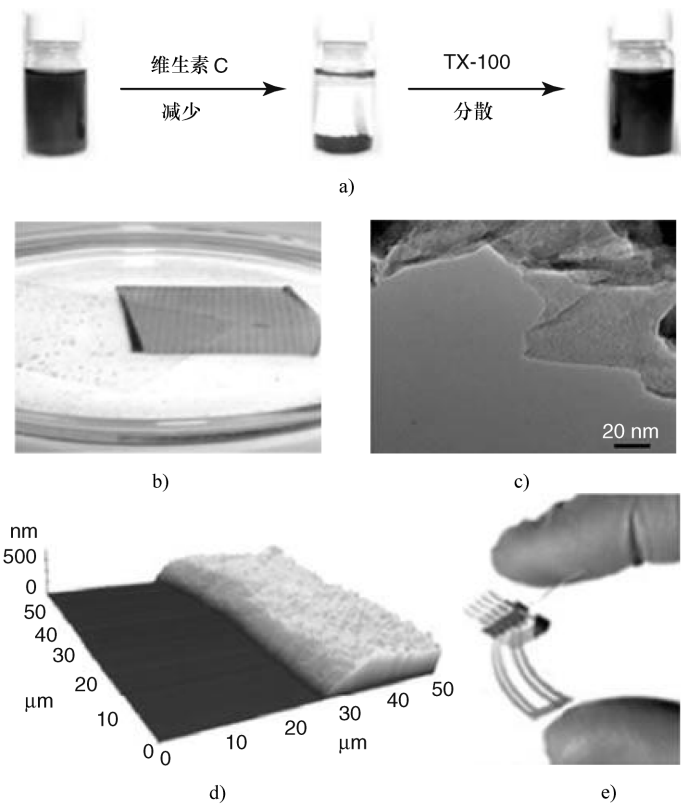


图 18.3 a) 含 GO 和分散 RGO 小瓶的数字图像；b) 喷墨打印石墨烯氧化物膜所形成的 PET 表面；
c) RGO 粉的 TEM 图像；d) 通过抗坏血酸膜 b) 的还原而得到的 RGO 的 AFM 图像；
e) 喷墨打印 RGO/PET 四探针传感器的数字图像^[21]

员的运动或患者的康复。

18.3.4 生物分子

最近在应用方面，生物喷墨打印已显著发展。参与生物传感器研究的几个团队采用相关技术直接打印生长因子和其他蛋白质，甚至活细胞^[46,47]。酶的喷墨打印最早在 1992 年（由 Newman 等人）被证实^[48]，用于一次性电化学葡萄糖生物传感器的制造。对于未来 10 年，作为一种制造电化学生物传感器（这是第一次在 20 世纪 80 年代^[2]开发的）的方法，考虑到丝网印制正在经历的商业成功，它已变得多产。喷墨一直是新的直到 20 世纪末，从那时起，一系列酶和抗体为了促进电化学和光学生物传感器平台的开发已经被打印。例如，Hase nbank 等人^[13]最近开发出了一种表面等离子共振生物（SPR）传感器，基于巯基 - 修饰

的金电极。生物素化硫醇和蛋白质通过喷墨打印有顺序沉积在金电极上，其中链亲和素层被组装在官能硫醇层上，接着是链霉抗生物素表面二生物素化蛋白质（b-辣根过氧化物酶和 b-牛血清白蛋白）上的打印。结合这种图案表面的高度特异性抗体已经被证实。

而大多数传感器材料的喷墨打印的研究被用于压电打印。Setti 等人^[23,49,50]曾经常使用热喷墨打印以用于导电聚合物和酶的沉积。它们同样也用于一次性生物传感器平台的制造。他们最近的论文报告了 PEDOT-PSS 的连续喷墨打印和氧化铟锡（ITO）玻璃载片^[23]的辣根过氧化物酶（HRP）。一个外部的基于溶液的介质被用于穿梭电子，从酶（HRP）到 PEDOT-PSS 修饰电极。尽管使用热喷墨打印，打印后酶的活性被发现没有显著恶化。Roda 等人^[51]也进行了酶和抗体的热敏打印并报告蛋白质的活性或识别能力没有显著降低。

蛋白质结构可能受在喷墨打印过程中产生的高剪切速率影响。Nishioka 等人^[52]报道了压电喷墨打印，其中人们发现 HRP 活性降低是由于执行器位移速率增加了。他们研究了添加糖到蛋白质溶液中的影响，并发现它减少了打印损坏的程度。在未来关于蛋白质变性或喷墨打印过程中伤害的机制需要进一步的研究，对于在打印后^[46]蛋白质变性的程度在相关文献中已有冲突报告。

喷墨打印作为用于细胞放置和图案化^[53,54]的可行方法，它也能对细胞功能、组织工程应用和基于细胞的生物传感器和单元阵列的研究产生影响。喷墨打印可直接用于打印活细胞^[54]或打印粘合剂蛋白质，例如聚（乳酸-共-乙醇酸）^[55]的单元图形，粘合剂蛋白质也可以直接用于所希望模式^[55,56]的细胞增殖。最近在这方面已经有了很多的研究活动，这项技术申请被引用最多的地方是组织工程领域。以细胞为基础的生物传感器，即电化学和光，也是热门的研究领域。喷墨打印在细胞检测区域的影响力极具潜力。Calvert^[57]曾预测干细胞喷墨形态可用于探索细胞分布对基体介导分化的影响。细胞的这种连接方式可以是新类型细胞化学传感器的基础。

具有潜在影响的多头喷墨打印可以用于早在 1996 年^[58]被描述的生物元素的微阵列当中，其中通过喷墨打印制造高密度的寡核苷酸阵列的概念被提议出来。根据设想该阵列可以通过喷墨打印来创建，其中寡核苷酸能被合成通过以在适当基材上的基础反应为基础的时序解决方案。基因表达分析^[59]的应用概念五年后被证明。

18.4 喷墨打印传感器的应用

喷墨打印传感器的研究领域是高质量和创新的研究领域，喷墨打印用一种实

用的方式来制造不同的传感器设备以大范围的功能性材料为基础。其他方法例如丝网印制的喷墨打印的显著优点已经在更高分辨率的能力方面表现出来,各种沉积的可能性导致传感器阵列更容易制造,而且在基板规格方面更为通用。但是,对于喷墨打印传感器分析特性方面的检查的研究还处于早期阶段,因为大部分刊物不进行严格的分析研究而且很多在本质上更为简单。可以设想,在驱动器出现在研究界发展传感器平台之前,喷墨打印传感器应用于商业当中需要被清楚地识别它能否推向市场。传感器平台可以集中应用于高性能的分析检测功能上来,而且可以与本领域的当前状态进行竞争。

表 18.1 列出了许多关于喷墨打印传感器的报告摘要,它概述了传感器的特性,而这些特性包括已经使用了的传感器材料、分析物和已经报道了的传感器分析特性。

表 18.1 迄今为止喷墨打印传感器总结

喷墨打印传感器材料	导电状态	中介相	分析	分析特点	参考文献
碳纳米管	电导	气相	NO ₂ , CO	NO ₂ 的检测极限 (LOD): 10ppb	[17]
碳纳米管	阻抗	气相	NH ₃	N/A	[15]
聚噻吩其衍生物	电导	气相	VOC	低 ppm 级	[60]
磷脂	电导	气相	碘蒸气	I ₂ 在 0 ~ 100% 的线性	[41]
聚苯胺	电导	气相	NH ₃	1 ~ 1ppm 的反应; $t_{50} = 15s$	[11]
溶胶-凝胶乙酰胆碱酯酶胆碱酯酶 (AChE)	比色	液相	对氧磷, 黄曲霉毒素	对氧磷的 LOD: 100nm 黄曲霉毒素 LOD: 30nm	[14]
PEDOT: PSS	电导	气相	甲醇, 乙醇	甲醇的 LOD: 0.05% ppm ⁻¹ ; 乙醇的 LOD: 0.03% ppm ⁻¹ ; 反应时间: 6 ~ 10min	[28]
ssDNA	悬臂挠度	气相	互补 DNA	N/A	[61]
聚乙二醇, 聚乙烯亚胺, 聚乙烯醇	悬臂挠度	气相	水蒸气, 乙醇	N/A	[61]
pH 值指示剂	荧光	液相	pH 值	pH 值敏感范围 6.0 ~ 9.0	
溴酚蓝	比色	气相	醋酸	相对标准偏差 (RSD): 1.5% (n = 5)	[39]
聚苯胺	射频导	气相	NH ₃	N/A	[22]

(续)

喷墨打印传感器材料	导电状态	中介相	分析	分析特点	参考文献
聚苯胺	电导	液相	NH ₄ ⁺	LOD: 3.17μM; RSD <5%	[62]
金纳米粒子	阻抗	液相	甲苯, 二氯甲烷, 乙醇, 辛烷	N/A	[63]
PEDOT: PSS, 葡萄糖氧化酶 (使用二茂铁甲醇作为可溶性调节因子)	电流测定法	液相	葡萄糖	灵敏度: 6.43μA/m	[49]
PEDOT: PSS, 辣根过氧化物酶 (使用二茂铁甲醇作为可溶性调节因子)	电流测定法	液相	过氧化氢	灵敏度: 0.544μAm/m	[23]
石墨烯	电导	气相	NO ₂ , Cl ₂	检测范围: 500ppb ~ 100ppm	[21]
聚苯胺: PSS 纳米粒子	电导	气相	NH ₃	LOD: 10ppb	[27]
SWCNT/PMAS	电导	气相	乙醇	LOD: 150ppm	[34]
天然胶/碳纳米管	电导	气相	水蒸气	N/A	[44]

18.5 未来商业计划

未来到 2013 年打印电子领域的整体规模预计为 88 亿美元，传感器预计将占其中的十亿美元^[64]。因此，打印传感器有望取得巨大的经济成功，因为这种技术特别侧重于这些利润丰厚的市场，例如在医疗和环境诊断领域。

通过传感器决定什么样的打印形式这还有待观察，然而喷墨打印看起来是一个很有希望的方法，因为它具有柔性，可以达到分辨率要求，并且对于传感器（和生物传感器）的生产而言，可以按照需要按比例放大。这是有可能的，但是非均相打印组合和非打印方法（如光刻）会在未来被用来生产，它不仅包括了本章讨论的传感器组件，而且也包括电源和用来构建非常复杂低成本自治系统

的电路组件。设想作为一种技术的喷墨打印在制造这些系统中的所有组件方面将起到重要作用。事实上,当喷墨打印技术进一步发展时,无功喷墨打印和更轻便连续的采用多头打印技术形成的打印层越来越标准化,而且用于打印电子传感器和其他设备的这种技术的真正功能将会被实现。

缩 略 语

HRP	Horseradish peroxidase	辣根过氧化物酶
ITO	Indium tin oxide	铟锡氧化物
PET	Polyethylene terephthalate	聚对苯二甲酸乙二醇酯
POC	Point - of - care	护理点
ISE	Ino - selective electrode	离子选择性电极
PVAm	Polyvinylamine	聚乙烯
CNT	Carbon nanotube	碳纳米管
MOD	Metal - organic decomposition	金属 - 有机分解
PANI	Polyaniline	聚苯胺
DBSA	Dodecylbenzenesulfonic acid	十二烷基苯磺酸
PSS	Polystyrenesulfonate	聚苯乙烯
PEDOT	Poly (3 , 4 - ethylenedioxythiophene)	聚 (3 , 4 - 亚乙基)
MW	Multiwalled	多壁
SW	Single walled	单壁
NADH	Nicotinamide adenine dinucleotide	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸
PECVD	Plasma - enhanced chemical vapor deposition	等离子体增强化学气相沉积
CCVD	Combustion chemical vapor deposition	燃烧化学气相沉积
PMAS	Poly (2 - methoxyaniline - 5 - sulfonic acid)	聚 (2 - 甲氧基苯胺 - 5 - 磺酸)
RGO	Reduced graphene oxide	减少了的氧化石墨烯
GO	Graphene oxide	氧化石墨烯

参 考 文 献

1. Walt, D.R. (2009) *Acs Nano*, 3, 2876.
2. Newman, J.D. and Turner, A.P.F. (2005) *Biosens. Bioelectron.*, 20, 2435.
3. Hulanicki, A., Glab, S., and Ingman, F. (1991) *Pure Appl. Chem.*, 63, 1247.
4. Papadea, C., Foster, J., Grant, S., Ballard, S.A., Cate, J.C., Southgate, M.,

- and Purohit, D.M. (2002) *Ann. Clin. Lab. Sci.*, **32**, 231.
5. Alegret, S. and Merkoci, A. (2007) in *Electrochemical Sensor Analysis Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 49, (eds S. Alegret and A. Merkoci), Elsevier.
6. Privett, B.J., Shin, J.H., and Schoenfish, M.H. (2008) *Anal. Chem.*, **82**, 4723.
7. Privett, B.J., Shin, J.H., and Schoenfish, M.H. (2008) *Anal. Chem.*, **80**, 4499.
8. Das, R. and Harrop, P. (2011) *Printed, Organic & Flexible Electronic Forecasts, Players & Opportunities 2011-2021: Printed and Potentially Printed - the Corporate Picture*. IDTechEx.
9. Singh, M., Haverinen, H.M., Dhagat, P., and Jabbour, G.E. (2010) *Adv. Mater.*, **22**, 673.
10. Gonzalez-Macia, L., Morrin, A., Smyth, M.R., and Killard, A.J. (2010) *Analyst*, **135**, 845.
11. Crowley, K., Morrin, A., Hernandez, A., O'Malley, E., Whitten, P.G., Wallace, G.G., Smyth, M.R., and Killard, A.J. (2008) *Talanta*, **77**, 710.
12. Mabrook, M.F., Pearson, C., and Petty, M.C. (2005) *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 39–44.
13. Hasenbank, M.S., Edwards, T., Fu, E., Garzon, R., Kosar, T.F., Look, M., Mashadi-Hosseini, A., and Yager, P. (2008) *Anal. Chim. Acta*, **611**, 80.
14. Hossain, S.M.Z., Luckham, R.E., Smith, A.M., Lebert, J.M., Davies, L.M., Pelton, R.H., Filipe, C.D.M., and Brennan, J.D. (2009) *Anal. Chem.*, **81**, 5474.
15. Yang, L., Zhang, R.W., Staiculescu, D., Wong, C.P., and Tentzeris, M.M. (2009) *IEEE Antenn. Wireless Propag. Lett.*, **8**, 653.
16. Calvert, P., Duggal, D., Patra, P., Agrawal, A., and Sawhney, A. (2008) *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **484**, 657.
17. Kim, J., Yun, J.H., Song, J.W., and Han, C.S. (2009) *Sens. Actuators B: Chem.*, **135**, 587.
18. Son, Y., Kim, C., Yang, D.H., and Alm, D.J. (2008) *Langmuir*, **24**, 2900.
19. Jahn, S.F., Blaudeck, T., Baumann, R.R., Jakob, A., Ecorchard, P., Ruffer, T., Lang, H., and Schmidt, P. (2010) *Chem. Mater.*, **22**, 3067.
20. Rida, A., Yang, L., Vyas, R., and Tentzeris, M.M. (2009) *IEEE Antenn. Propag. Mag.*, **51**, 13.
21. Dua, V., Surwade, S.P., Ammu, S., Agnihotra, S.R., Jain, S., Roberts, K.E., Park, S., Ruoff, R.S., and Manohar, S.K. (2010) *Angew. Chem.-Int. Ed.*, **49**, 2154.
22. Clark, N.B. and Maher, L.J. (2009) *React. Funct. Polym.*, **69**, 594.
23. Setti, L., Fraloni-Morgera, A., Mencarelli, I., Filippini, A., Ballarin, B., and Biase, M. (2007) *Sens. Actuators B: Chem.*, **126**, 252.
24. Heeger, A.J. (2010) *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2354.
25. Si, P.C., Chi, Q.J., Li, Z.S., Ulstrup, J., Moller, P.J., and Mortensen, J. (2007) *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3888.
26. Ates, M. and Sarac, A.S. (2009) *Prog. Org. Coat.*, **66**, 337.
27. Jang, J., Ha, J., and Cho, J. (2007) *Adv. Mater.*, **19**, 1772.
28. Mabrook, M.F., Pearson, C., and Petty, M.C. (2006) *IEEE Sens. J.*, **6**, 1435.
29. Winther-Jensen, B., Clark, N., Subramanian, P., Helmer, R., Ashraf, S., Wallace, G., Spiccia, L., and MacFarlane, D. (2007) *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3938.
30. Ngamna, O., Morrin, A., Killard, A.J., Moulton, S.E., Smyth, M.R., and Wallace, G.G. (2007) *Langmuir*, **23**, 8569.
31. Morrin, A., Ngamna, O., O'Malley, E., Kent, N., Moulton, S.E., Wallace, G.G., Smyth, M.R., and Killard, A.J. (2008) *Electrochim. Acta*, **53**, 5092.
32. Ahammad, A.J.S., Lee, J.J., and Rahman, M.A. (2009) *Sensors*, **9**, 2289.
33. Gracia-Espino, E., Sala, G., Pino, F., Halonen, N., Luomahaara, J., Maklin, J., Toth, G., Kordas, K., Jantunen, H., Terrones, M., Helisto, P., Seppa, H., Ajayan, P.M., and Vajtai, R. (2010) *ACS Nano*, **4**, 3318.
34. Small, W.R. and Panhuis, M.I.H. (2007) *Small*, **3**, 1500.
35. Eda, G. and Chhowalla, M. (2010) *Adv. Mater.*, **22**, 2392.
36. Wang, C.T., Huang, K.Y., Lin, D.T.W., Liao, W.C., Lin, H.W., and Hu, Y.C. (2010) *Sensors*, **10**, 5054.
37. Bernacka-Wojcik, I., Senadeera, R., Wojcik, P.J., Silva, L.B., Doria, G., Baptista, P., Aguas, H., Fortunato, E.,

- and Martins, R. (2010) *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 1229.
38. Lee, D.H., Chang, Y.J., Stickle, W., and Chang, C.H. (2007) *Electrochem. Solid State Lett.*, **10**, K51.
 39. O'Toole, M., Shepherd, R., Wallace, G.G., and Diamond, D. (2009) *Anal. Chim. Acta*, **652**, 308.
 40. Carter, J.C., Alvis, R.M., Brown, S.B., Langry, K.C., Wilson, T.S., McBride, M.T., Myrick, M.L., Cox, W.R., Grove, M.E., and Colston, B.W. (2006) *Biosens. Bioelectron.*, **21**, 1359.
 41. Cho, N.B., Lim, T.H., Jeon, Y.M., and Gong, M.S. (2008) *Macromol. Res.*, **16**, 149.
 42. Cho, H.J., Parameswaran, M., and Yu, H.Z. (2007) *Sens. Actuators B: Chem.*, **123**, 749.
 43. Rahman, M.M., Shiddiky, M.J.A., Rahman, M.A., and Shim, Y.B. (2009) *Anal. Biochem.*, **384**, 159.
 44. Panhuis, M.I.H., Heurtematte, A., Small, W.R., and Paunov, V.N. (2007) *Soft Matter*, **3**, 840.
 45. Small, W.R., Masdarolomoor, F., Wallace, G.G., and Panhuis, M. (2007) *J. Mater. Chem.*, **17**, 4359.
 46. Derby, B. (2008) *J. Mater. Chem.*, **18**, 5717.
 47. Alper, J. (2004) *Science*, **305**, 1895.
 48. Newman, J.D., Turner, A.P.F., and Marrazza, G. (1992) *Anal. Chim. Acta*, **262**, 13.
 49. Setti, L., Fraleoni-Morgera, A., Ballarin, B., Filippini, A., Frascaro, D., and Piana, C. (2005) *Biosens. Bioelectron.*, **20**, 2019.
 50. Setti, L., Piana, C., Bonazzi, S., Ballarin, B., Frascaro, D., Fraleoni-Morgera, A., and Giuliani, S. (2004) *Anal. Lett.*, **37**, 1559.
 51. Roda, A., Guardigli, M., Russo, C., Pasini, P., and Baraldini, M. (2000) *Biotechniques*, **28**, 492.
 52. Nishioka, G.M., Markey, A.A., and Holloway, C.K. (2004) *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16320.
 53. Saunders, R.E., Gough, J.E., and Derby, B. (2008) *Biomaterials*, **29**, 193.
 54. Parsa, S., Gupta, M., Loizeau, F., and Cheung, K.C. (2010) *Biofabrication*, **2**, 025003.
 55. Kim, J.D., Choi, J.S., Kim, B.S., Choi, Y.C., and Cho, Y.W. (2010) *Polymer*, **51**, 2147.
 56. Yamazoe, H. and Tanabe, T. (2009) *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **91A**, 1202.
 57. Calvert, P. (2007) *Science*, **318**, 208.
 58. Blanchard, A.P., Kaiser, R.J., and Hood, L.E. (1996) *Biosens. Bioelectron.*, **11**, 687.
 59. Hughes, T.R., Mao, M., Jones, A.R., Burchard, J., Marton, M.J., Shannon, K.W., Lefkowitz, S.M., Ziman, M., Schelter, J.M., Meyer, M.R., Kobayashi, S., Davis, C., Dai, H.Y., He, Y.D.D., Stephanians, S.B., Cavet, G., Walker, W.L., West, A., Coffey, E., Shoemaker, D.D., Stoughton, R., Blanchard, A.P., Friend, S.H., and Linsley, P.S. (2001) *Nat. Biotechnol.*, **19**, 342.
 60. Li, B., Santhanam, S., Schultz, L., Jeffries-El, M., Iovu, M.C., Sauve, G., Cooper, J., Zhang, R., Revelli, J.C., Kusne, A.G., Snyder, J.L., Kowalewski, T., Weiss, L.E., McCullough, R.D., Fedder, G.K., and Lambeth, D.N. (2007) *Sens. Actuators B: Chem.*, **123**, 651.
 61. Bietsch, A., Zhang, J.Y., Hegner, M., Lang, H.P., and Gerber, C. (2004) *Nanotechnology*, **15**, 873.
 62. Crowley, K., O'Malley, E., Morrin, A., Smyth, M.R., and Killard, A.J. (2008) *Analyst*, **133**, 391.
 63. Chow, E., Herrmann, J., Barton, C.S., Raguse, B., and Wiecezorek, L. (2009) *Anal. Chim. Acta*, **632**, 135.
 64. McWilliams, A. (2008) Printed Electronics: The Global Market. Report Code: IFT066A, BCC Research.

第 19 章 射频识别标签天线

Vivek Subramanian

19.1 简介

正如本书中所介绍的，喷墨打印技术使大规模电子系统得以实现，这种技术在这几年内受到了大量的关注。并且，大量喷墨打印技术的论文发表，相关的电子印制技术也得到了大量的关注^[1-3]。本质上讲，使用喷墨打印技术是为了替代依靠传统光刻胶工艺的半导体制造业，对于实现纯粹的半导体系统而言，也将导致像塑料、钢箔等廉价而柔性的材料成本大量减少。

由于电子印制产品的研究在紧张地进行中，使用打印技术制造射频识别（RFID）天线系统在商业上已经相当成功，因此印制电子技术由于成本原因，被认为能用于 RFID 天线制造。本章讨论了 RFID 天线的基础概念、应用的各种打印技术，将详细讨论喷油墨打印技术应用的可行性，最后将讨论用作此天线应用的可打印导体，并对打印 RFID 天线的前景和形式进行全面总结。

19.1.1 RFID 简介

在过去 20 年里，在 RFID 领域发生了一系列戏剧性的重大事项^[4,5]。作为一种提升库存管理^[6]、设备控制、库存/程序管理^[7]、工厂流水线、运输管理^[8]、产品运输/跟踪效率的有效途径，它获得了利益。在 RFID 系统中，被跟踪的物件会被“贴上”一个小电子电路，可以与外部的读取器交流，给读取器提供特殊的鉴别标识，以鉴别被标记物件的性质。通过发展这种系统来跟踪仓库中的运货板、工厂完成的货物或者商店中的单个物品，只要注意控制库存，预计 RFID 能在生产上激增。

很明显，RFID 的潜在应用是巨大的。可以被标签化的物品种类是巨大的，最终，全球无处不在的光学扫描条形码都可以用 RFID 来代替。影响部署率的最大因素是成本。为了使 RFID 得到广泛发展，标签的成本是微乎其微的，某种程度上跟踪效率提升带来的利益会更大^[9]。不同的预算评估了标签的成本和售出量之间的关系。当有的已经被商业化的 RFID 应用使用在几十美分的标签来发展 RFID 标签时，将标签成本降至几美分甚至更低是有必要的。

19.1.1.1 RFID 标签分类

通常 RFID 标签的分类基于运行供能以及具体如何与读取器交换信息^[4,10]。第一个分类, 标签被分为用电池能源的和由读取器提供能源的。前者叫“主动标签”, 后者叫“被动标签”。被动标签不带电池, 能源由读取器提供。读取器通过天线提供大量能源(具体能量限制由相应的政府文件制定)。有天线的标签获得这种能源并且利用内部电容器充电。标签与读取器距离越近, 充电越有效率。由于这种能源转换方式很没效率, 被动标签的使用范围通常比主动标签小, 典型的被动标签的使用范围常常在几厘米至几米。这种能量传输的低效率性常常由于读取器不“知道”标签在哪而变得更低。标签只能通过和它的小天线相互作用的电磁场消除能量, 因此造成读取器提供的大量能量浪费了。

RFID 标签分类也可以基于读取器传输信息的频率。通常讲, 一些频率范围普遍被用作 RFID 应用。某个频率范围是否可用于 RFID 由政府具体机构决定, 因此读取器可以在不需要政府颁发广播许可证的频率和能源状态下运行。通常世界范围所用的频带或者试验用频带为 135kHz 以下、13.56MHz、900MHz 和 2.4GHz。

每种频带有优势也有劣势, 下面的内容中将会进行讨论。

135kHz RFID 135kHz 的 RFID 已经得到了很广泛的应用, 这种频率主要有两种 RFID 标签——一种是很短距离使用的标签(基本处于接触状态); 另一种是长距离使用的标签(几厘米至几米)(见图 19.1)。这种频率下使用的标签在读取器的拟域, 换言之, 是主要通过磁性元件, 与读取器发出的电磁信号发生交互。这种方式下, 标签的“天线”由电感器构成, 读取器天线也包含电感器。当标签在读取器可操作范围内时, 两个电感器就会配对, 产生互感。这使得读取器能给标签提供能量, 并使得标签和读取器能够交换信息。135kHz RFID 很吸引人的地方在于这种频率对于水或者其他流体不敏感, 并且能在金属中工作得很好。这种 135kHz 或更低频率标签能很好地作用于包括这些材料的环境中, 这些标签甚至被广泛被植入家畜体内用作管理控制, 而且在动物内脏中也能被外部读取器探测到^[11]。这种 135kHz RFID 的主要缺点在于电感器尺寸、形态和范围。通常电感器的尺寸随着运行频率的减少而增加。135kHz 电感器非常大, 假如把它看成一个平面螺旋, 比如一块塑料布, 它的半径将会达到几厘米, 形成一个很大的标签。而且这种平面螺旋式的电感器使得标签和读取器之间的能量传输效率很低。一个影响标签设计的参数是电感器 Q , 即电感器耗损特性的指标。由于大型螺旋电感器电线很长, 损耗抗性会很大, 所以 Q 变小。平行螺旋电感器限制了 135kHz RFID 标签的范围, 典型的范围最多几厘米。通过替换结构可以显著地拓展平面螺旋电感器的使用范围。通过在磁心使用损伤线圈, 可以显著提升电感器的 Q , 提高使用范围(见图 19.1)。使用这种结构, 可以达到几米。不过这种

电感器有很多价格缺陷，因损伤线圈要花费几十美分。因此 135kHz RFID 目前没有被看作理想的标签应用。

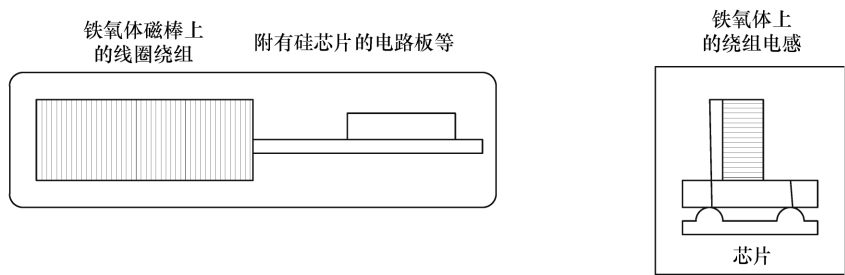


图 19.1 一些典型的 135kHz 标签

13.56MHz RFID 13.56MHz 是目前 RFID 比较重要的一种频率，在这种频率下，能量仍然能感应耦合。然而与 135kHz RFID 比较，这种频率的天线更小，典型标签电感器的半径只有 1~2cm（见图 19.2），这就使标签更小更便宜。此外，由于电感器更小，可以得到更高的 Q 。这种平行螺旋结构中，如果没有太多困难， Q 值是可以取到 5~20 内的。不像 135kHz，这种频率下不需要昂贵的绕组电感器。这种频率下感应范围可以达到几十厘米，因此 13.56MHz RFID 在项目层的跟踪应用上得到了很多关注。这种频率标签已经广泛应用于库存管理和大量票据交易管理^[7,8]，而且很可能在不久的将来被应用于医药业跟踪。

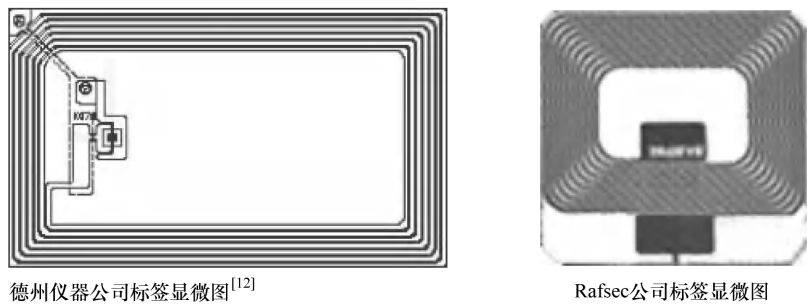


图 19.2 一些典型的 13.56MHz RFID 标签

13.56MHz RFID 在液体中工作很得正常，但是很容易受到附近金属的干扰。从某种程度上来说，这种金属的相互作用可能通过在标签和金属表面之间的绝缘隔离片来减小。不管怎样，这仍然是个问题，限制了 13.56MHz RFID 在某些应用上的发展。

900MHz RFID 和 2.4GHz RFID 900MHz RFID 被称为超高频（UHF）标签，而 2.4GHz RFID 常被称作微波标签 [而 13.56MHz 标签通常被称作高频（HF）

标签]。这种 UHF 标签的运行方式与上述的 135kHz 和 13.56MHz 标签的运行方式大相径庭。由于这种 UHF 标签常在读取器的电磁远场区域运行，所以主要与相同的电子器件交互作用。所以这种频率不进行电感耦合，这种标签天线不是电感器。当然，反向散射系统通常用于交流，天线是一种偶极子粒子结构。这在平面几何中很容易建立，而且可以被设计得长而薄，使得标签在长度上有几厘米而在宽度上小于 1cm。在这种频率下，天线的设计是个重要的问题，应该有实质性的知识产权。因此宽度可变的的天线设计被应用（见图 19.3）。

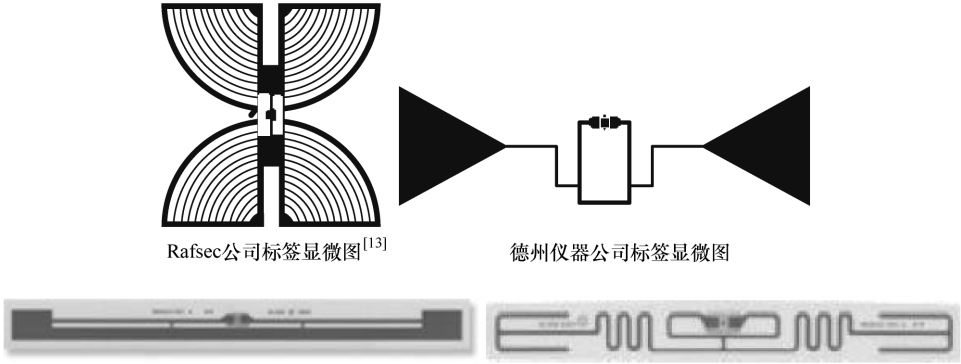


图 19.3 一些常规的 UHF 天线结构

900MHz 和 2.4GHz 的 RFID 系统拥有相对长距离的操作范围，其中有些系统能达到几米。因此，这种系统对于要求更长范围而非使用 UF 标签可完成的应用极具吸引力。所以，UHF 标签在托盘级和箱具级识别的追踪方面发展很迅速。不幸的是，这种标签对液体非常敏感（液体在 2.4GHz 对于辐射波的吸收非常强烈），而且与金属的反应很剧烈。而且这种系统会有奇点，即一个处于信号强度非常弱的区域，尽管 RFID 系统操作范围降低。这种标签用于物品级别的标签，包括液体或金属容器会是个问题，而且需要小心读取器的位置来减少标记方向的奇点效应。不管怎样，如果能够使用这些频率得到长范围，UHF 标签在 RFID 时代会是极其重要的领域。

19.1.2 打印 RFID 天线产品的应用

以上的讨论中，很明显，成本的降低是 RFID 标签研究发展的一个很重要的动力，这使得人们关于 RFID 天线生产方面的兴趣越来越大。因此为了进行下去，应该结合 RFID 标签的制造简单地回顾整个生产流程。

19.1.2.1 RFID – HF 与 UHF 综述

典型的 RFID 标签包括几个功能单元，用一个单元表格就可以很容易地弄明

白最原型的 RFID 系统（见图 19.4）。

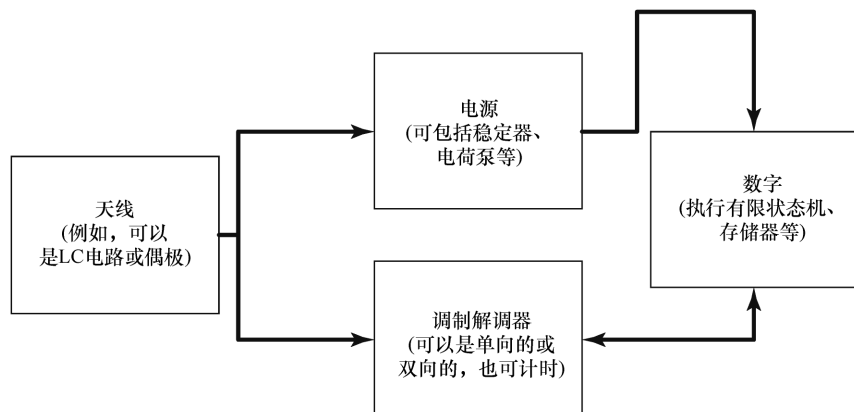


图 19.4 RFID 标签模块示意图

标签模块中，左边第一个模块是天线系统（可能是个电感线圈或某种偶极子结构，这取决于操作频率，如之前所述）。这个天线系统是用来提供能量给标签的（以被动标签为例），还能使标签和读取器之间交换信息。

电源单元用来将交流无线电频率信号转换为直流，使其可以被 RFID 标签线圈使用。这个单元通常包括一个修正平台、一个由大电容、可以充电和矫正之前平台的过滤平台以及一个可以产生某种输出电压的电感器/充电泵平台。

调制解调器/前端无线电频率单元被用来解调从载波信号发出的相关信息，并能调制从标签回到载波信号的信息，之后提供给读取器。具体被解调的信息根据交流条件变化。时钟信号要么从被调节的子载波，要么直接从载波中被提取出来。被解调的信息包括特别的比特信息串，用以鉴别标签，包括任何相关的控制/响应信息。

大多数晶体管与 RFID 标签相关的复杂特性被应用于多数 RFID 准则要求的数字信号处理功能。所有 RFID 标签至少要包括只读存储（ROM）和关联寻址/解码电路，以及一个用来控制标签排列顺序和运行操作的简单的有限状态机装置。由于通用条形码的装置需要小于 1000 个晶体管，更复杂的电子产品代码（EPC）二代装置需要多达 40000 个晶体管，所以典型的晶体管数量会随着装置而变化。

19.1.2.2 硅基 RFID 标签构造：从芯片到标签

以上的讨论将焦点放在 RFID 标签单元级别的应用问题上。另一个重要的决定标签整体拓扑结构的因素是成本。如前面所述，RFID 标签的市场交易量将会随着单位标签成本的下降而大幅增加，因而整个标签结构会严重受到影响。

当完整的电路（包括调制解调器、数字化控制和部分能量供应）的规模很

符合摩尔定律时（这个定律通常用在半导体工业中，来描述硅尺寸随时间规律性变化），天线和被动元件很不幸的相对于摩尔定律是独立的。天线的尺寸（HF 标签、天线的电感器/电容和 UHF 标签的匹配网络）相对流程工艺比较独立，而实际上会很大。因此，现存的硅基 RFID 标签中，天线被移动到芯片外。换句话说，所有东西除了天线，在硅芯片中都是可以编辑的，然后被单独附上一个天线台，通常在一个塑料镶嵌物或带子中。如果天线从半导体电路中分离出来单独被编辑，打印天线的应用就会有希望。

19.2 打印天线

在 RFID 技术应用的早期，天线技术很依赖印制电路板（PCB）技术的应用。制造常规的 PCB，写入方式是通过平板打印镀铜。这些蚀刻使用铜蚀刻溶液（通常为氯化铁），这个过程很容易被应用到 RFID 天线的生产中。铜和铝电阻率很低，这使得与天线结构的串联电阻最小。这很重要，因为天线的串联电阻直接影响标签从读取器获取能量的效率，同时影响标签的操作范围。遗憾的是，蚀刻铜相对比较昂贵。首先，平板电镀过程需要四步（阻焊、曝光、生长、腐蚀、剥离），这些增加了整个流程的花费。更重要的是，蚀刻过程造成大量的废弃物（铁和铜盐），这些处理起来也是很昂贵的。所以整体的天线蚀刻费用通常对于低于 5 美分的标签来说太高，因此现在最主要的工作在于降低标签的花费。在探索这个领域打印技术的具体应用之前，理解影响 HF 和 UHF 标签天线选择的具体问题非常值得。

19.2.1 HF 标签天线要素

正如之前所讨论的，HF 标签通过邻近区域电感器互感工作。因此天线由电感器构成（通常也可以是个电容器）。电感器和电容器一起形成振荡电路，如图 19.5 所示。

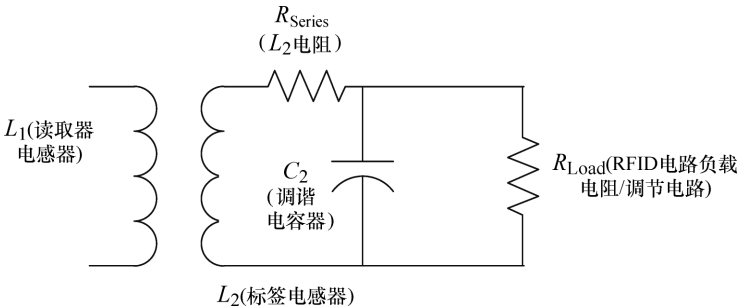


图 19.5 HF RFID 天线平台的等效电路

概念上而言, 读取器天线线圈在变压器中是很重要的绕组, 标签中的线圈是第二位的。为了增加互感电压, 标签中的天线平台通常有一个振荡电路, 天线电感器与调谐电容平行。结果使得调谐电路的电压是“ Q 增加”, Q 是天线平台的有载品质效应。为了得到高的 Q 值, 需要设计低串联电阻的电感器。图中 L_1 是读取器的电感器, L_2 是标签的电感器, C_2 是标签的调谐电容, R_{Series} 是电感器的串联电阻, R_{Load} 是 RFID 电路的等效负载电阻。两个电感器有如下关系:

$$\begin{aligned} v_1 &= L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} \\ v_2 &= M \frac{di_1}{dt} + L_2 \frac{di_2}{dt} \end{aligned}$$

其中, 相对电感 M 与互感系数的关系是

$$k = \frac{M}{\sqrt{L_1 L_2}}$$

两个电感器 L_1 和 L_2 之间的互感系数实际上非常低 ($< 10\%$, 这取决于读取器和标签的距离), 从而导致互感也很弱。

标签可用的能量的计算公式如下:

$$v_2 = \frac{R_{\text{Load}}}{(R_{\text{Series}} + R_{\text{Load}} - \omega^2 L_2 C R_{\text{Load}}) + j\omega(R_{\text{Load}} R_{\text{Series}} C + L_2)} v_1'$$

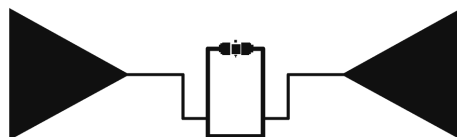
式中, $v_1 = j\omega M i_p$, i_p 是电流通过读取器的一次绕组; R_{Load} 是 RFID 线路的等效电阻; R_{Series} 是电感器的串联电阻, R_{Series} 影响电源效率。

典型的衡量振荡线圈效率的是质量因子 Q 的效率, Q 衡量线路和电阻之间的相互作用 (电感器的电阻与电感和频率成正比)。为了最大限度提高互感的效率, 要获得最大化的 Q ; 这要通过最小化串联电阻来实现。典型的 HF 标签中 Q 的范围在 1 ~ 10, 这取决于电线装置、负载电阻和使用范围。要注意使用高 Q 值要有个权衡。高 Q 值的系统对于振荡电路核心频率的调谐的承受力较差, 由于电路板宽度与 Q 成反比。因此, Q 大于 10 通常很难生产, 因为这样精确的核心频率的标签不太现实。

19.2.2 UHF 标签天线要素

UHF 标签通常用于远距离工作, 使用反向散射模式。天线是一种典型的偶极子结构。UHF 天线原型结构如图 19.6 所示。

该天线由两个主要部分构成。两个臂在偶极子缺口的左右两侧伸展,



(基于德州仪器公司标签设计)

图 19.6 UHF 天线模型

同时电线在两个缺口处的连接器之间形成一个线圈，来匹配天线的阻抗，进而获得最大的效率。与 HF 天线相比，串联电阻对 UHF 天线来说没那么重要，原因很多。首先偶极子天线中金属电容的长度比螺旋电感器中的短很多，UHF 天线总电阻一般无需考虑。第二，获得最大效率的关键是良好的匹配装置。因此为了使得电路正确匹配天线的阻抗，标签的范围通常对于串联电阻不敏感。串联电阻对于效率确实很重要，但不像在 HF 标签中那样起决定作用。

19.2.3 天线打印应用

由于蚀刻铜技术的高成本，一种低成本的替代技术是很合乎需求的，打印技术提供了一种这样的替代技术。打印是一种可以替代铜蚀刻的技术，该技术不同于平板印制的排版和天线蚀刻，而是打印导体。由于材料选择的不同和打印技术的发展，这种技术的完成度在提高。通常打印材料的电阻比铜蚀刻法的高。因为 HF 天线电阻更高，所以当打印天线信号已经穿过 UHF 天线时，HF 天线却较为滞后。需要注意的是银（用在可打印的导体的墨水中）和铜（用在常规流程中）的花费的差别非常高，打印天线从经济角度讲并不是一种常规模式。这有待于改变，不管怎样，越来越多的前沿材料被应用于这一领域。

几种常见的打印技术被应用于打印天线，包括丝网印制、柔版印制、凹版印制、平板印制和喷墨打印。丝网印制和柔版印制已经开始应用。喷墨打印可与其他技术一起联用。本章的重点就是最后这种技术，在这种技术中特别关注喷墨打印的具体问题。

如本书所述，喷墨打印使墨水通过喷嘴向下沉积。这种天线制造方法有几种结果。首先，喷墨打印比起其他印制技术它允许使用低黏度墨水，因此可以制造无粘合剂材料的墨水，这使得高电导率的喷墨打印得以实现。遗憾的是，喷墨打印有一些缺点。首先，喷墨打印过程的稳定性不好，虽然这个问题现在通过电子应用设计得到了一定的解决^[16]。其次，喷墨打印的逐滴喷墨技术需要很多步来制造相对薄的膜。很多打印线厚度小于 $1\mu\text{m}$ ^[17]，这降低了生产效率。第三，喷墨打印是一种相对比较慢的技术，需要大量前端工序来生产高生产效率的喷墨系统。制作过程中如此多的前端工序对于电子应用来说不稳定，虽然页宽冲头已经被应用于艺术工艺制图。

不管怎样，喷墨打印仍然有一些优势。无粘合剂材料的墨水，使得沉积膜更趋近于材料本身的性质。因此近些年来，喷墨打印被用于沉积薄的金属层，产生了一些厚度特性^[18,19]（见图 19.7）。处理电镀过程的成本预计比处理传统镀铜过程的成本要低。因此，这几年，人们对喷墨打印天线应用的兴趣在复苏^[1,20,21]。

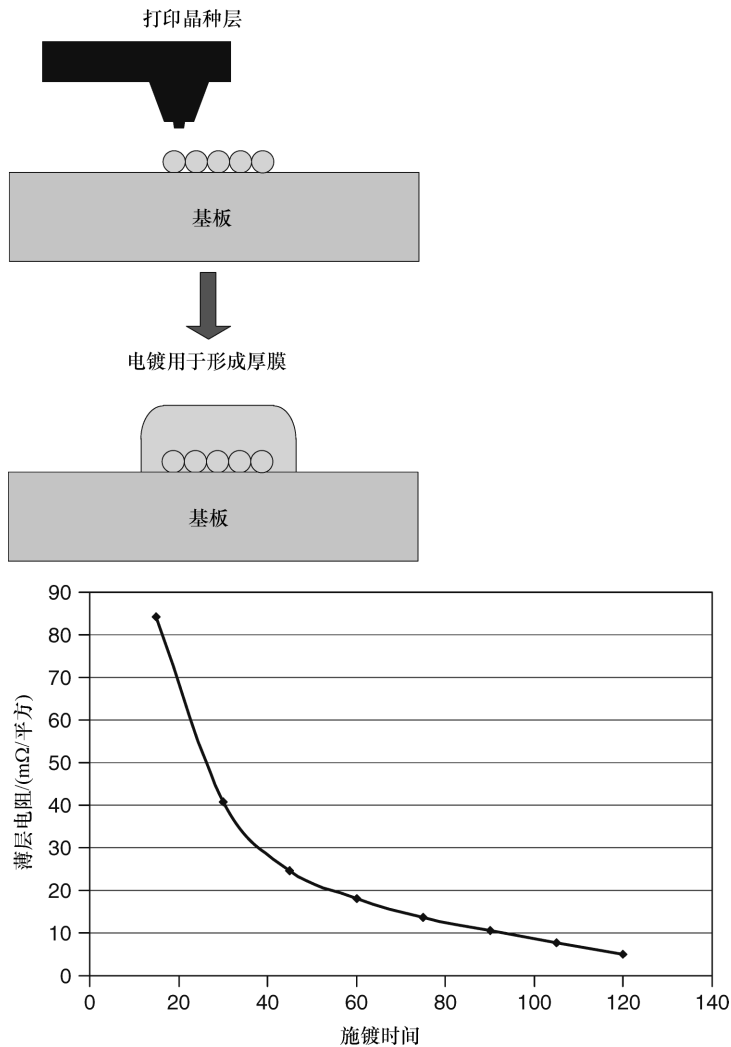


图 19.7 镀层后使用喷墨打印生产天线的流程概要

19.2.4 打印天线的材料

如上所述，打印天线的材料对打印出的薄膜的电阻有很大影响，进而影响 RFID 标签的范围。通常在天线的应用中，多种级别的可打印的材料被用到，包括金属粘合剂、颗粒墨水和前驱体有机金属墨水。

19.2.4.1 金属粘合剂

金属粘合剂是打印天线使用最广泛的可印制粘合剂材料，是从已经被使用了

很多年的 PCB 工业中演变而来的^[22-25]。金属粘合剂通常由金属薄片（通常是银）、一种聚合粘合剂材料和合适的溶剂组成（见图 19.8）。溶剂使得粘合剂可被打印。聚合粘合剂用于保持粘合剂的稳定以及调整墨水的黏性。金属粘合剂提供了墨水的导电元素。通过调整薄片和粘合剂材料的相对浓度，可以使墨水的黏性与合适的打印技术相协调的同时具有较好的导电性。导电性由金属薄片的

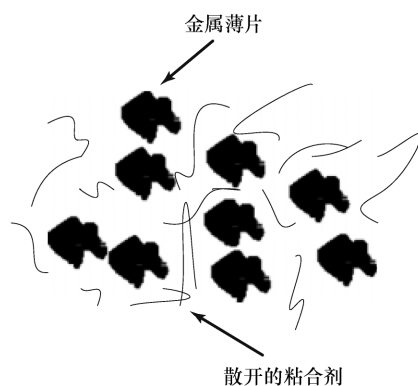


图 19.8 典型的金属粘合剂示意图

线路提供，粘合剂在任意一条打印线路上的两点间提供持续的导电路径。粘合剂的存在（粘合剂最好导电性很差，甚至绝缘）降低了联合薄膜的导电性；通常银粘合剂薄膜导电性小于银块的 10%，这由粘合剂和银粘合剂的浓度决定。这种关系导致了几个重要的结果。首先，金属粘合剂墨水的导电性有上限，通常与相应的块材金属相比小很多。第二，对于给定所需的黏性（决定了粘合剂的浓度），导电性有具体的限度。通常粘合剂增加导电性降低，因此，含大量粘合剂的高黏度的墨水导电性较差。这意味着适用于屏幕喷涂的墨水通常导电性较差。

19.2.4.2 粒子基墨水

近些年来，大量材料被研发用于生产直径小于 100nm 的超小粒子。这些粒子常被称为“纳米粒子”。这种粒子的优点在于它们在胶体中很稳定，可以被加入墨水。因此可以在溶剂中加入高浓度的纳米粒子，并添加粘合剂调整黏度。当纳米粒子直径减小到 100nm 以下时，会产生一种物理效应。由于粒子粒径减小，粒子表面积比增大（表面积正比于 r^2 ，体积正比于 r^3 ）。结果使得电路性质更加依赖于粒子的表面性质而不是块体的性质。通常表面原子的结合能比块体材料内粒子的结合能小。当粒径小于 10nm 时，很多金属纳米粒子表现出熔点急剧下降^[1,26,27]。例如，当金纳米粒子直径达到 2nm 时，在 100℃ 左右会熔化，而金块材在 1000℃ 左右才会熔化（见图 19.9）。这种材料熔点降低对导电性影响很大。用这种小粒子构成的薄膜可以在很低的温度中退火，使得粒子结合并且熔化在一起。这使得粒子间联系更好，与粒子仅仅是挨在一起相比，这还可以使纳米粒子的薄膜可以获得与块体材料相近的导电性。目前有达到块体材料 30% ~ 70% 电导率的纳米粒子材料已经被报导^[17,26]。

当纳米粒子薄膜在整个印制电子行业获得了极大的关注的同时，应注意到这种材料在天线结构中应用的缺点。由于基体移动，原来薄膜上的碳的含量会增

加，导致薄膜厚度增加^[17]。这种变化使得薄膜的电阻降低（见图 19.10）。纳米粒子导体对于 UHF 应用极具吸引力（需要很薄的天线结构），但在 HF 中的应用仍面临巨大挑战，需要更厚的膜来获得低电阻。

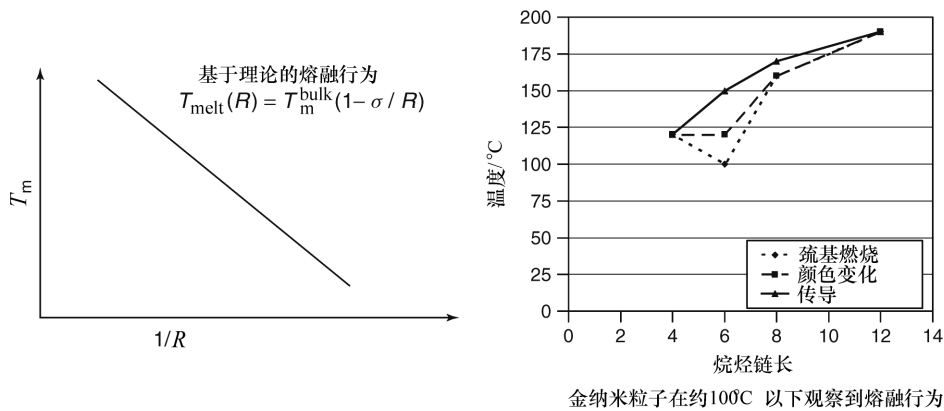


图 19.9 金属纳米颗粒熔点的粒径效应

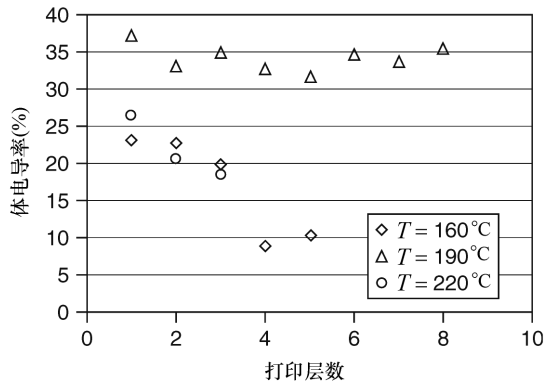


图 19.10 导电性作为一个函数，随着喷涂层厚度增加而降低；基体中的扩散在高温条件下更快，导致了一种相关效应

19.2.4.3 有机金属前驱体

有机金属前驱体是一种化学混合物，包括金属元素同多种有机作用基化学结合。通过合适的设计，可以生产一种在低温时断裂和挥发的分子。通过加热，分子中的有机元素从金属中分离和蒸发，留下金属膜（见图 19.11）。

近年来，有很多关于有机金属前驱体应用于金属跟踪^[28]的报道。存在几个影响这些材料可在天线形成中使用方式的问题。由于实际的有机金属前驱体的碎

片体积非常小（通常只有很小的百分比），最终烧结后的有机金属前驱体薄膜不是孔洞非常多就是需要强力压缩。所以有机金属前驱体通常不适合用于厚的金属薄膜，如天线产品。这种材料在薄的膜中的应用很好，所以这些年，有机金属前驱体同电镀技术被联合运用于生产高品质天线膜[⊖]。这个流程中，一个薄膜层通过有机金属前驱体被打印出来，之后被镀层（通常不是电镀，虽然电镀在几何上是可能的），产出具有合适的导电性的厚膜，被应用于天线制造（见图 19.12）。

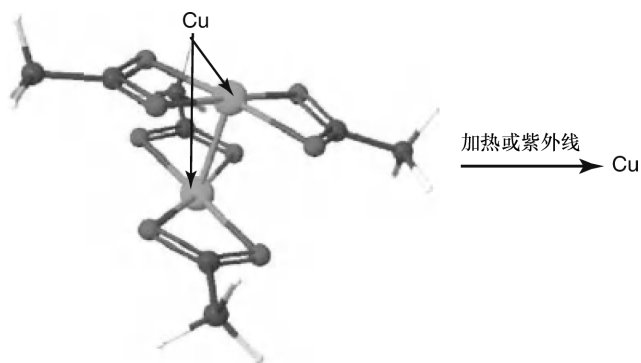


图 19.11 简单的前驱体有机金属的化学转移，用于形成金属薄膜

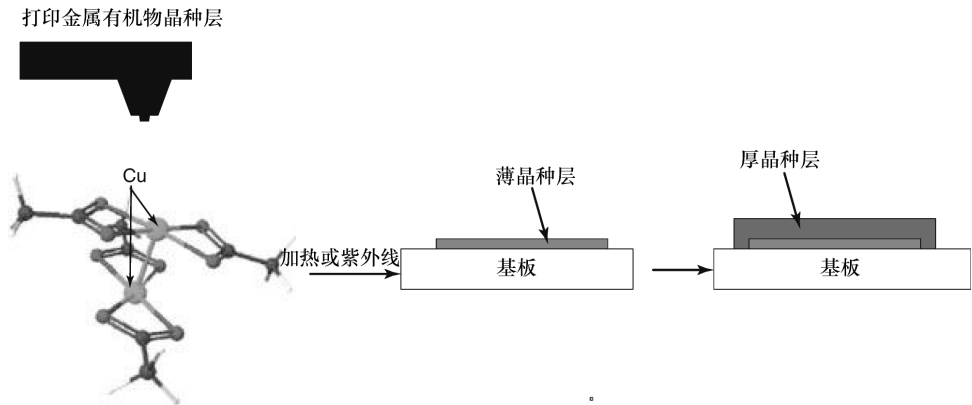


图 19.12 生产前驱体有机金属的流程以及之后的镀层流程

⊖ <http://www.conductiveinkjet.com/>。

19.3 打印天线的现状和展望

打印天线技术的成功代表了电子打印技术的兴起。很明显打印天线有其应用价值,至少在 UHF 应用领域。目前的打印天线技术没能迎合 HF 应用的需求(至少没有相关的应用。对于近距离使用,降低天线的 Q 是可以接受的,所以可能会出现现有打印天线技术的市场)。比较铜腐蚀技术,打印天线技术有降低成本的潜力。同铜腐蚀技术结合起来,以及伴随着成本的降低,这种技术的经济优势有望提高。随着打印天线技术的材料和工艺流程的发展,新的市场有望打开。比如,随着新一代打印天线材料的电导率增加,这种技术有望用于 HF 天线。总之,RFID 打印天线的前景是光明的。

参 考 文 献

1. Subramanian, V., Frechet, J., Chang, P., Huang, D., Lee, J., Moles, S., Murphy, A., Redinger, D., and Volkman, S. (2005) Progress toward development of all-printed RFID tags: materials, processes, and devices. *IEEE Proc.*, **93**, 1330–1338.
2. Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R.H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W., and Woo, E.P. (2000) High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, **290**, 2123–2126.
3. Sekitani, T., Noguchi, Y., Zschieschang, U., Klauk, H., and Someya, T. (2008) Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**, 4976–4980.
4. Finkenzeller, K., Müller, D., and Müller, D. (2010) *RFID Handbook: Fundamentals and Applications in Contactless Smart Cards, Radio Frequency Identification and Near-Field Communication*, John Wiley & Sons, Inc.
5. Sarma, S., Brock, D., and Engels, D. (2001) Radio frequency identification and the electronic product code. *IEEE Micro*, **21**, 50–54.
6. Vijayaraman, B. and Osyk, B.A. (2006) An empirical study of RFID implementation in the warehousing industry. *Int. J. Logist. Manage.*, **17**, 6–20.
7. Kern, C. (2004) Radio-frequency-identification for security and media circulation in libraries. *Electron. Libr.*, **22**, 317–324.
8. Oberli, C., Torres-Torriti, M., and Landau, D. (2010) Performance evaluation of UHF RFID technologies for real-time passenger recognition in intelligent public transportation systems. *IEEE Trans. Intell. Transp. Syst.*, **11**, 748–753.
9. Glidden, R., Bockorick, C., Cooper, S., Diorio, C., Dressler, D., Gutnik, V., Hagen, C., Hara, D., Hass, T., Humes, T., Hyde, J., Oliver, R., Onen, O., Pesavento, A., Sundstrom, K., and Thomas, M. (2004) Design of ultra-low-cost UHF RFID tags for supply chain applications. *IEEE Commun. Mag.*, **42**, 140–151.
10. Chawla, V. and Ha, D.S. (2007) An overview of passive RFID. *IEEE Commun. Mag.*, **45**, 11–17.
11. Jansen, M.B. and Eradus, W. (1999) Future developments on devices for animal radiofrequency identification. *Comput. Electron. Agric.*, **24**, 109–117.
12. Hornby, R.M. (1999) RFID solutions for the express parcel and airline baggage industry. *IEE Colloq. RFID Technol.*, 2/1–2/5.

13. Ritamaki, M., Ruhanen, A., Kukko, V., Miettinen, J., and Turner, L. (2005) Contactless radiation pattern measurement method for UHF RFID transponders. *Electron. Lett.*, **41**, 723–724.
14. Michael, K. and McCathie, L. (2005) The pros and cons of RFID in supply chain management. International Conference on Mobile Business. ICMB 2005, pp. 623–629.
15. Siden, J. and Nilsson, H. (2007) Line width limitations of flexographic-screen- and inkjet printed RFID antennas. *IEEE Antenn. Propag. Soc. Int. Symp.*, 1745–1748.
16. van Osch, T., Perelaer, J., de Laat, A., and Schubert, U. (2008) Inkjet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates. *Adv. Mater.*, **20**, 343–345.
17. Redinger, D., Moles, S., Yin, S., Farschi, R., and Subramanian, V. (2004) An ink-jet-deposited passive component process for RFID. *IEEE Trans. Electron Devices*, **51**, 1978–1983.
18. Busato, S., Belloli, A., and Ermanni, P. (2007) Inkjet printing of palladium catalyst patterns on polyimide film for electroless copper plating. *Sens. Actuators B: Chem.*, **123**, 840–846.
19. Sridhar, A., Reiding, J., Adelaar, H., Achterhoek, F., Dijk, D.J., and Akkerman, R. (2009) Inkjet-printing-and electroless-plating-based fabrication of RF circuit structures on high-frequency substrates. *J. Micromech. Microeng.*, **19**, 085020.
20. Rida, A., Yang, L., and Tentzeris, M.M. (2007) Design and characterization of novel paper-based inkjet-printed UHF antennas for RFID and sensing applications. *IEEE Antenn. Propag. Soc. Int. Symp.*, 2749–2752.
21. Yang, L., Rida, A., Vyas, R., and Tentzeris, M.M. (2007) RFID tag and RF structures on a paper substrate using inkjet-printing technology. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, **55**, 2894–2901.
22. Chun-An, L.U., Pang, L.I.N., Hong-Ching, L.I.N., and Sea-Fue, W. (2007) Characterization of the low-curing-temperature silver paste with silver 2-ethylhexanoate addition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 251–255.
23. Pudas, M., Halonen, N., Granat, P., and Vähäkangas, J. (2005) Gravure printing of conductive particulate polymer inks on flexible substrates. *Prog. Org. Coat.*, **54**, 310–316.
24. Siden, J., Fein, M.K., Koptug, A., and Nilsson, H.E. (2007) Printed antennas with variable conductive ink layer thickness. *IET Microw., Antenn. Propag.*, **1**, 401–407.
25. Merilampi, S., Laine-Ma, T., and Ruuskanen, P. (2009) The characterization of electrically conductive silver ink patterns on flexible substrates. *Microelectron. Reliab.*, **49**, 782–790.
26. Huang, D., Liao, F., Moles, S., Redinger, D., and Subramanian, V. (2003) Plastic-compatible low resistance printable gold nanoparticle conductors for flexible electronics. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, G412–G417.
27. Volkman, S.K., Pei, Y., Redinger, D., Yin, S., and Subramanian, V. (2004) Ink-jetted Silver/Copper Conductors for Printed RFID Applications. *Mater. Res. Soc. Proc.*, **814**, I7.8.1–I7.8.6.
28. Hong, C.M. and Wagner, S. (2002) Inkjet printed copper source/drain metallization for amorphous silicon thin-film transistors. *IEEE Electron Device Lett.*, **21**, 384–386.

第 20 章 喷墨打印 MEMS

K. Pataky、V. Auzelyte 和 J. Brugger

20.1 简介

如何诠释喷墨打印的优势和局限性在微细加工技术行业中的立足之地是本书反复出现的主题，这同样适用于喷墨打印技术应用于微机电系统（MEMS）中的价值。和一般的半导体制作技术相比，喷墨打印提供了多种材料沉积的可能性、数据驱动的快速成型模式、低耗材、广泛的基板材料兼容性以及纯材料的成型（例如不添加光引发剂）^[1]。

尽管拥有这些优点，喷墨打印和传统半导体制作工具相比仍有一些局限。喷墨打印的分辨率比光刻技术更低，沉积是连续的而非平行的，而且在大面积沉积方面喷墨打印的成本比丝网印制更高。

本章以下各部分主要论述喷墨打印在 MEMS 制造中的应用。首先，对喷墨技术在抗蚀剂和蚀刻中的应用进行论述；其次，对喷墨打印在 MEMS 中做涂层或添加剂的过程中的应用进行举例说明；接着，对喷墨打印在光学 MEMS 制造中的应用进行讨论；最后，本章对喷墨打印在 MEMS 封装中的应用以及其在后加工功能中的潜力进行了讨论。

20.2 光刻和蚀刻

光刻和蚀刻在 MEMS 制造中是两种最常见的处理过程^[2]。许多应用于微纳加工的技术已经被开发出来了，并且在本书中与传感器^[3]、光电和电子相关的章节中都进行讨论。然而，此类技术几乎没有成为应用于 MEMS 制造的主流，貌似是因为传统成像分辨率仅有几十微米^[4,5]。虽然分辨率可以被提升，但是它要求最佳的墨水质量、打印基板、液滴体积、打印速度和液滴间距^[6]。

20.2.1 光刻

光刻技术是 MEMS 制造中最常见的加工方法之一。喷墨打印最明显的成就是直接应用于抗蚀剂。Cheng Seng 和 Chollet^[4]论证了通过一台未更改的爱普生公司 R210 喷墨打印机用 50 μm 的打印分辨率稀释光致抗蚀剂。该分辨率下的喷墨打

印可适用于印制电路板（PCB）的打印中^[3]。同样，抗蚀打印机也曾被商业化投入工业应用中（Prototype and Production Systems 公司，普利茅斯，明尼苏达州）。

喷墨打印的光刻另一个应用是在光致抗蚀剂应用中，有些类似于喷涂。在常规的喷涂中，多层昂贵的材料施加到晶片上，但高达 95% 的材料都会被剥离出来，并且需要作为有害废物被处理^[7]。然而，如果抗蚀剂通过喷墨打印来沉积，只有几纳升将需要形成抗蚀剂附着在晶片的表面上，这可通过纺丝进一步减少几微米^[8]。而且，如果抗蚀剂是由多个喷嘴相互平行打印，那么利用喷墨打印在晶片上涂层可以仅花几秒，而非旋涂层那般却要花费几分钟之久^[9]。

作为一种外来的抗蚀处理过程，Fukushima 等人^[10]用一种喷墨打印的丙烯酸树脂去掩盖铝的氧化物，用作所述隧道蚀底层的铝模板。同样的，硫醇自组装单分子膜（SAM）也通过喷墨打印成型，用于金薄膜的抗蚀掩膜^[11]。

20.2.2 蚀刻

类似于光致抗蚀剂的喷墨打印，喷墨打印蚀刻也具有用最小量的耗材实现数据驱动成型的优势。一个喷墨打印蚀刻的常见方法是用溶剂打印形成一个均匀的聚合物抗蚀层^[12,13]。当液滴撞击聚合物时，它们从撞击点溶解聚合物并取代它至液滴的边缘，如同咖啡环效应^[14]。Kawase 等人和 De Gans 等人^[15,16]提出用这种方法腐蚀所得孔或线路的直径只取决于液滴直径（或液滴的数量）而与抗蚀剂的厚度无关。蚀刻还取决于聚合物的分子重量以及溶剂质量^[17]。De Gans 等人^[16]也论证了一个基于此技术的金属成型剥离工艺。将抗蚀层通过溶剂打印/蚀刻图案化，进行金属沉积，然后在甲苯中除去，在原始基板上只留下所需要的金属点和线。

在该聚合物图案化技术的扩展上，Lennon 等人^[18]展示了一种通过喷墨打印在局部蚀刻 SiO₂ 的技术。将氟化铵溶液喷至聚丙烯酸薄膜上导致局部反应生成氢氟酸，从而蚀刻 SiO₂ 基板。接着，成型后的 SiO₂ 层用作氢氧化钾的蚀刻掩膜。由于液滴的体积很小，在打印基板上基本没有氢氟酸残留，可以放心地冲入水槽^[18]。

20.3 直接材料沉积

至今为止，在 MEMS 制造上喷墨打印最常见的应用方法是材料直接沉积——无论是作为一个整体层还是精确的模式。从 Fuller 等人^[19]的一项工作中可以发现喷墨材料沉积在 MEMS 制造中应用的最显著的例子。作者利用银和金的纳米粒子墨水打印线性和旋转静电驱动电动机（见图 20.1a）。在重叠布线之间打印聚酮树脂使它们绝缘（见图 20.1b）。它们也同时被打印于平面和垂直电

热执行器（见图 a、b）。该设备被打印并烧结多达 400 层连续层，得到了 $100\mu\text{m}$ 的特征尺寸。尽管已完成的结构呈现出一定程度的粗糙度，可能不适合用于一般的 MEMS（见图 20.2a、b），应当注意的是每一项 MEMS 结构的工作都是借助于 CAD 在 1h 内产生^[19]。因此，本喷墨打印技术的一个明显的优点是，和非传统的 MEMS 器件相比于开发一种有代表性的计算机模型可以在较短的时间获得原型。Yokota 等人^[20]也展示了一个主要由喷墨打印制成的 MEMS 设备：聚合物 MEMS 逆变器开关。顶端、底端和悬臂处的开关层由喷墨打印聚合薄膜构成，而所有电极和连接都由银纳米颗粒墨水打印（见图 20.3a ~ c）。在该装置的制造中除了仅有喷墨打印、层压和机械冲孔技术外没有任何标准的半导体制造工艺^[20]。

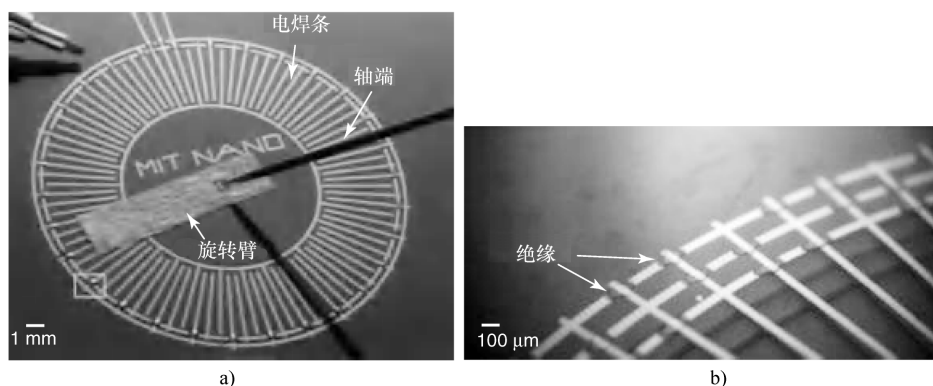


图 20.1 a) 喷墨打印制造旋转静电驱动电动机；b) 树脂层绝缘重叠布线^[19]

陶瓷材料也被应用于 MEMS 中，例如机械作动器、电绝缘体或热绝缘体以及结构元素^[21-23]。尽管陶瓷层沉积技术有很多，但利用溶胶凝胶系统是可以被应用于大面积的最便宜的方法，还可以被喷墨打印或者丝网印制，并且通常会产生均匀的薄膜^[21,24]。最近 Wang 等人^[24]展示了一种热传感器，它由 ZnO 溶胶凝胶绝缘层和银纳米颗粒反电极喷墨打印于铝基板上。

Bathurst 等人^[25]利用了一套改进的溶胶凝胶系统制造并展示了喷墨成型的压电陶瓷（PZT）薄膜。这是一项重大的发展，因为 PZT 薄膜由于考虑到污染问题用传统 MEMS 制造工艺很难微观制造成型。作者也提出了通过纳米平面的形貌图控制沉积技术，以及利用区别 PZT 厚度的技术来制造设备，这是一个凌驾于丝网印制和旋涂之上的优势^[25,26]。

除了直接制造整个 MEMS 设备之外，应用喷墨打印还可以达到减少耗材的效果。例如，Ko^[27]等人用喷墨打印来沉积纳米粒子级聚噻吩复合膜的轨道，然后用选择性激光烧结和消融来更进一步形成轨道。这是对于所有像发光纳米复合

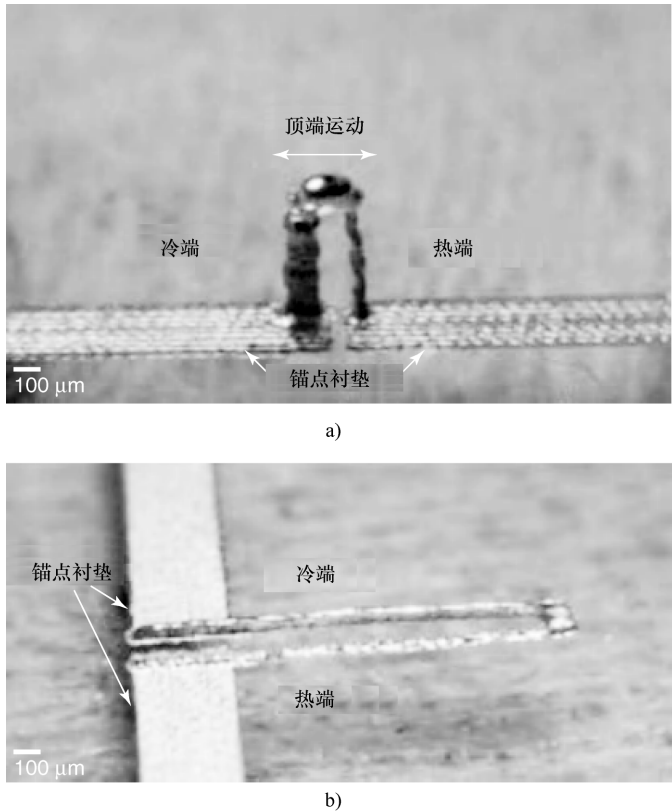


图 20.2 a) 喷墨打印制造垂直热电执行器; b) 基于聚甲基丙烯酸甲酯牺牲层打印制造的平面热电执行器^[19]

材料这种新颖而又昂贵的新材料而言最重要的地方。

最后，由于喷墨打印允许新型材料沉积在溶液或者没有明显掺杂的悬浮液中，从而被应用于 MEMS，这和形成自旋抵抗恰好相反。Pech 等人^[29]展示了喷墨打印的电化学电容器作为一种潜在的微功率源的可能。该电极材料由分布在聚四氟乙烯（PTFE）粘合剂的活性炭粉组成，并被打印于悬浮液。喷墨打印使设备能够通过最少的步骤制造出来。

在之前研究的诸多情况中，喷墨打印的可行性被认为是一个替代现有材料沉积过程的商机。然而，喷墨打印仍是 MEMS 制造中受控液相沉积法唯一的方法。Feinerman 等人^[30]展示了一种在较低的蒸汽压下，绕轴旋转于绝缘液体之上的微镜。然而设备的主体是由传统 MEMS 制造技术生产，喷墨打印仅仅适用于可控且重复性地沉积微型液体支点所需的材料^[31]。

广泛生产的是光学透镜，一种折射光学的元件，可覆盖 7in 硅片的大范围阵列微透镜已经被发掘。由于喷墨液滴的质量很小，透镜的形状主要由表面张力决定，导致透镜的形状近乎完美的球形盖。除了微透镜，喷墨打印业用于生产光学波导。

通常，透镜是由光刻决定的且是由抗回流技术成型。另外，像光刻、电铸和注塑（LIGA）技术，干涉光刻技术，软光刻技术，纳米压印光刻技术，直接离子法和激光直写技术等方法也都已经用于光学微透镜制造^[32]。喷墨打印具有一些以上方法没有的优点，即非接触式、数据驱动、简单、设施成本低且可被广泛应用于多种材料和基板。另外，作为一种添加过程，喷墨打印能使微透镜易于集成于现存设备或系统。

应用喷墨打印的微透镜制造被许多文章描述^[12,33-39]，这里有一些评论文章概述了微透镜制造结果^[40,41]。大多数所述的工作涉及这些引用。典型的喷墨打印微透镜呈现了直径为 50~3000 μm 的凸球冠形状（见图 20.4 和图 20.5）。Hayes 和 Chen 报道称，液滴直径和打印精度（透镜中心）可以被精确控制到 $\pm 1\mu\text{m}$ ^[40]。

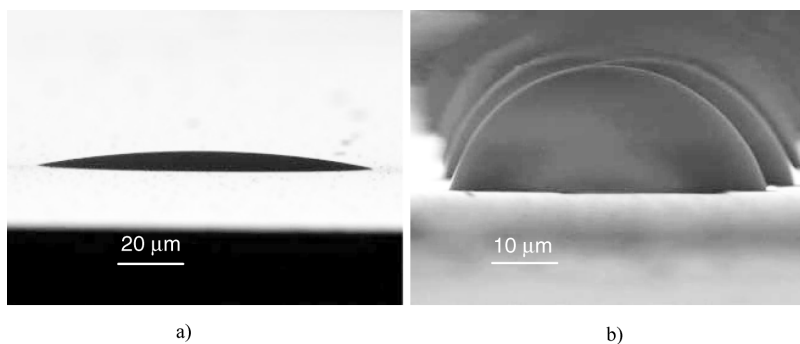


图 20.4 单滴的 SU-8 微透镜^[33]

a) 基于硅 b) 基于 SAM 涂硅

微透镜性能由被打印材料的光学性能和透镜最终形状决定。用于制造喷墨打印的透镜的理想墨水必须呈现适合的黏度范围以及打印过程的稳定性、高光学透明度、低收缩以及化学和热过程的持续性。历来所用材料都是热、光固化聚合物。喷墨打印微透镜集成到现有的 MEMS 最有前途的材料是传统的材料，如 SU-8^[23] 和改性的聚（甲基丙烯酸甲酯）（PMMA）^[36]。为了提升打印过程的稳定性，新型墨水正在被开发和测试，例如混合环氧树脂^[42] 和水性聚氨酯^[34]。此外，有机-无机溶胶-凝胶已落实，确保高传输镜头和镜头形状灵活性^[35]。最终微透镜的形状可以通过调整墨水黏度、打印油滴数量和液滴与基板的接触角来控制。改变基板表面可以改变接触角。一些具体例子包括了表面形态改性和

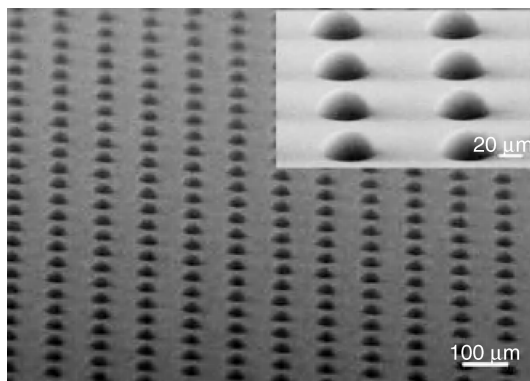


图 20.5 喷墨打印混合聚合物微透镜在高倍放大的 SAM 处理的玻璃上的陈列。

微透镜的直径和高度分别大约为 $53\mu\text{m}$ 和 $18\mu\text{m}$ ^[40]

PMMA 薄膜与 1, 4 二氯苯 (p-DCB) 溶剂组成基板的润湿性的改良^[36]、沉积聚四氟乙烯薄膜降低表面能^[34]以及通过 SAM 的基板功能化, 即氟化硅烷化学, 目的是为了实现在表面疏水性^[33]。微透镜的尺寸也可通过改变基板温度来调整^[37]。

非球面微透镜通过建模体现液滴产生方形或矩形形状的方式得到展示。通过改变液滴数量、打印速率以及液滴间距的方式展示了椭圆或圆柱形微透镜^[38]。有一种逆向的方法被用来生产出凹透镜, 即沉积溶剂在一个可溶的多聚基板^[12]。

为稳定喷墨打印, 溶剂中必须添加特殊比例的墨, 以提供适当的打印黏度。溶剂随后从打印液滴中蒸发, 最终导致收缩和透镜的形状和大小的变化。然而, 打印附加液滴能抵消这个体积的缺失。由于分层多滴的液滴能产生内部应力, 引起分层增加透镜表面的粗糙度^[34], 所以试验操作时要小心。

微透镜性能可以用很多方法量化。Mach-Zehnder 干涉可以测量透镜焦距、均匀度以及透镜畸变。三维扫描激光分析仪可以用来测量焦距和焦斑直径。另外, 焦距和焦距比数可以从曲率和折射率的半径中计算出来。3D 形状和喷墨型微透镜的表面粗糙度可用原子力显微镜 (AFM)、扫描电子显微镜 (SEM)、数字全系显微镜或光学轮廓仪探测。

喷墨打印式的微透镜往往适用于亚微米波长, 呈现出低焦距比数、透镜孔径的直径与透镜长度比 ($0.6 \sim 1.4$), 并提供 $f/10 \sim f/1$ 的透镜速率^[43]。大部分的这些研究实现了球面透镜的剖面 and 低表面粗糙度 ($< 1\text{nm}$)。光学性能, 如传输性能, 可以通过应用抗反射涂层来提高^[44]。微透镜制造中的紫外固化聚合物的一个关注点是对可见光谱波长的吸收。然而, Tien 等人^[45]所做的一项研究论证该效应是微不足道的。

MEMS 中的微透镜用于光耦合器件和光束整形器件,从而接收或探查光敏器件。打印在多模光纤尖端的微透镜利用发光二极管(LED)接收6次信号来提升对准灵敏度^[43]。单模纤维需要更精确的对准。当微透镜被多个喷墨液滴打印时,可能可以通过改变打印材料来产生轴向折射梯度,并通过消除球面像差减少焦斑尺寸^[43]。

微透镜阵列在 MEMS 中的应用包括了打印于 LED、光学纤维束和发光激光器上的微光学器件。微透镜阵列被喷墨打印在覆盖 7in 面积的光导平面(LGP)上,作为液晶显示器的背光单元。这些阵列将离开光导平面的光耦合,并提升了观察面的均匀度^[45]。喷墨打印微透镜曾用于提升垂直腔面发射激光器(VCSEL)中的耦合效应,且不引起光学丢失^[46]。图 20.6 展现了用于 VCSEL 耦合的微透镜,印制于砷化镓上的 SU8 柱。化学功能化的喷墨打印式微透镜在 MEMS 化学传感器上成功实现。Carter 等人^[47]展示了一个光学 pH 值传感器,荧光素掺杂环氧树脂微透镜被喷墨打印在经抛光后的 500 μm 的光导尖端。作者展示了重复的信号、高灵敏度以及低响应时间。

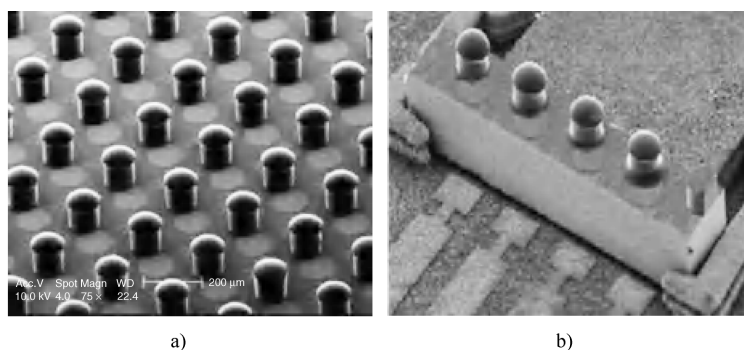


图 20.6 a) 晶圆级的微光学器件阵列; b) 切分成 4×1 的 VCSEL 阵列^[47]

20.5 MEMS 封装

设备交互、安装、电气绝缘和封装是 MEMS 封装的最常见的问题。喷墨打印在这些领域中体现出了非常好的前景,因为它低耗材、数据驱动处理、较理想的分辨率以及广泛的材料相容性。金属线的喷墨打印可以代替一般的引线键合,因为它可以实现更高电气性能和灵活度的小尺寸晶片之间的三维连接^[48]。喷墨打印可以实现多功能的整合,而用其他方法却很难实现。

针对这项应用,一般的墨水是金属纳米颗粒的悬浮液,如银或金纳米颗粒溶

于可喷墨打印的溶剂中^[19,49]。在本书的其他地方也有讨论有关纳米颗粒打印。简单地说，一旦布线图被打印，基板就被烧结从而烧掉有机表面用于稳定纳米颗粒悬浮液的封盖分子。由于纳米金属的表面能比普通金属小，纳米颗粒在较低温度下开始结合，形成一个大的电阻率接近于块体金属的金属晶体。不同的元器件之间的连接如球体、线形和三维结构，由铋，锡铅共晶以及高、低铅合金形成^[48,50]。

金属喷墨打印 MEMS 工艺已经被用于 VCSEL 的机电装配所需的微型夹持器和微型模具的生产制造。Nallani 等人^[46]展示了用喷墨打印 Sn/Pb 焊点并通过简易廉价的过程回流材料的方法将四个面外 VCSEL 阵列安装和电气连接。

电子封装介质的喷墨打印（如聚酰亚胺、环氧树脂、丙烯酸酯）都被论证^[51]。聚酰亚胺对于电子封装来说是一种非常棒的材料，因为它具有高的热稳定性、无孔介质表面以及绝缘性。在限制焊盘尺寸上，聚酰亚胺通常被打印在铜表面上仅留小部分铜没有被覆盖（见图 20.7）^[51]。喷墨打印 40 μm 的聚酮树脂作为覆金属电极间的绝缘体从而形成了绝缘电极^[19]。

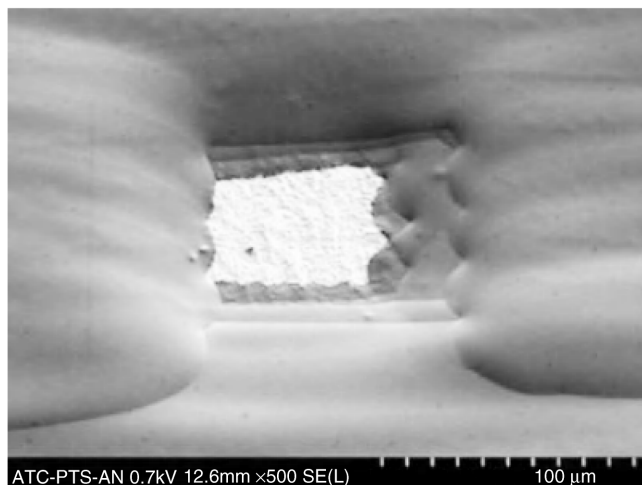


图 20.7 经 5 次打印的聚酰亚胺层在铜基上留下 50 μm 大小的铜表面
各层可在铜表面的右侧体现^[51]

20.6 功能化和新颖应用

作为一项非接触式、数据驱动的材料沉积技术，喷墨打印很适于后处理功能。在后处理方面，用旋涂工艺用材太昂贵，一般的 MEMS 工序所得产品太脆，

且材料可能和 MEMS 工序不相容。例如，Sekitani 等人^[52]用喷墨打印工艺制造了一个有机无线电力传输系统。这套设备拥有一列塑料 MEMS 开关，用于控制电力通过制成层状的喷墨打印式传输电极进行传输（见图 20.8）。喷墨打印的应用大大减少了制造成本，可以制造一种强大的 MEMS 开关，它能在响应时间频率为 10Hz 的 7V 电压下正常工作^[53]。

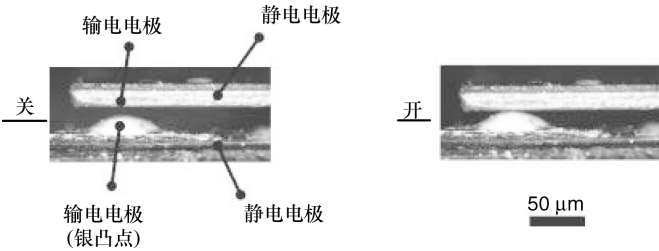


图 20.8 经银溶液喷墨沉积的独立 MEMS 开关在开和关状态下的截面图^[52]

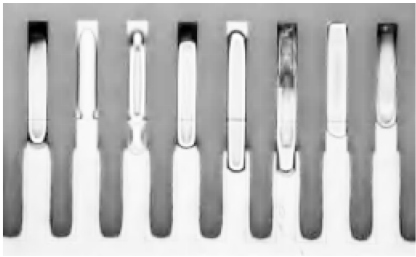


图 20.9 经不同聚合物稀溶液喷墨打印的悬臂的光学显微图。干涉条纹说明聚合物的厚度因干燥过程和表面运输过程的影响而不同^[54]

喷墨打印也非常适合化学传感器的后处理。在基于悬臂的化学传感器中，喷墨打印被用于将化学响应元件沉积在悬臂的表面上。当悬臂发现目标为气态或液态时产生变形。和浸渍涂布相反，喷墨打印允许数量受控的材料快速非接触式地沉积于悬臂上，并不会污染基板。由于功能是区域化的，每个悬臂之间可以独立地功能化，从而与特殊结合点处相联系。DNA 样品、自组装膜（SAMS）、疏水涂层、亲水涂层以及聚合物溶液都已经沉积应用于不同的遥感应用中。图 20.9 展示了由不同聚合物功能化的悬臂对风味物质（flavor compounds）具有不同的极性基团和潜在亲和力^[54]。

喷墨打印作为 MEMS 功能化工具应用的另一个例子是用于挥发性有机混合物的选择性检验的 MEMS 化敏电阻器阵列传感器的制造。喷墨打印用于将数量

受控的化敏导电聚合物（3-己基噻吩）沉积到一个互补金属氧化物半导体（CMOS）电极阵列上。这个设备可以区分不同浓度的甲醇、丙酮和乙腈^[55]。

20.7 小结

本章详细介绍了喷墨打印在 MEMS 制造中的应用。然而喷墨打印在大多数的 MEMS 成型和微制造技术的性能上并不具备竞争性，毫无疑问，喷墨打印在 MEMS 制造中的应用备受关注。

喷墨打印在 MEMS 制造中的一个关键性优势在本章中大部分的成就中都有提到，就是耗材减少（成本节约）。由于功能材料的复杂性和成本在 MEMS 中逐渐增加，喷墨打印将针对不同需求继续提供一个低成本的沉积材料的方法。另外，它实现了许多简易溶液处理，例如新材料经旋涂、蒸镀或离子沉积至应用前无需被掺杂。

目前，喷墨头的制造商正在升级喷墨头，使它具有更小的孔径从而提升成像的分辨率。富士胶片 Dimatix 有限公司已经推销了具有 16 阵列或 128 阵列的 $9\mu\text{m}$ 直径喷嘴的喷墨头（Fujipilm Dimatix 公司，圣克拉拉，加利福尼亚州）。早在 2004 年，研究者展示了直径低至 $2.5\mu\text{m}$ 的功能喷墨喷嘴^[56]，且很多制造商升级喷墨头使其具有更高的分辨率。更有可能的是以后利用充墨和静电喷射能制造出小于 $1\mu\text{m}$ 的液滴^[57]。这种低于飞升（subfemtoliter）喷墨打印系统作为一个新兴行业开始商业化（SIJ Technology 公司，茨城县，日本）。

鉴于喷墨打印的本质是数据驱动，许多在这个环节被提到的作者也表态这对成型是非常理想的。在生产运行中，喷墨打印和丝网印制互相竞争，但当需求多材料和多校准步骤时喷墨打印更加适合，例如在传感器阵列的功能化中。

毫无疑问，将来在 MEMS 制造技术上会有性能的提升。然而，喷墨打印应该继续作为一个 MEMS 成型和生产中的低成本研究和生产工具。

参 考 文 献

- Wallace, D., Hayes, D., Ting, C., Shah, V., Radulescu, D., Cooley, P., Wachtler, K., and Nallani, A. (2007) Ink-Jet as a MEMS Manufacturing Tool, Sanya, Hainan.
- Madou, M.J. (2001) *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Ganji, J., Sawoska, D., and Krol, A. (2007) Digital Inkjet Printing for Etching Circuits, Taipei.
- Cheng Seng, L. and Chollet, F. (2006) Maskless lithography using off-the-shelf ink-jet printer. Presented at the Micro- and Nanotechnology: Materials,

- Processes, Packaging, and Systems III, Adelaide, December 11–13.
5. (a) Specht, J., Biro, D., Mingirulli, N., Aleman, M., Belledin, U., Efinger, R., Erath, D., Gautero, L., Lemke, A., Stüwe, D., Rentsch, J., and Preu, R. (2008) Using Hotmelt-inkjet as a Structuring Method for Higher Efficiency Industrial Silicon Solar Cells, Pittsburgh, PA; (b) Mingirulli, N., Keding, R., Specht, J., Fallisch, A., Stüwe, D., and Biro, D. (2009) Hot-melt Inkjet as Masking Technology for Back-contacted Cells, Philadelphia, PA.
 6. (a) Meier, H., Löffelmann, U., Mager, D., Smith, P.J., and Korvink, J.G. (2009) *Phys. Status Solidi A: Appl. Mater.*, **206**, 1626; (b) Stringer, J. and Derby, B. (2009) *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 913; (c) Derby, B. (2010) *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**, 395.
 7. (a) Perçin, G. and Khuri-Yakub, B.T. (2003) *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **16**, 452; (b) Perçin, G., Soh, T.H., and Khuri-Yakub, B.T. (1998) Resist Deposition without Spinning by Using Novel Inkjet Technology and Direct Lithography For MEMS, Santa Clara, CA.
 8. (a) Demirci, U. (2005) *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 1; (b) Demirci, U. (2006) *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 1; (c) Demirci, U., Yaralioglu, G.G., Hægström, E., and Khuri-Yakub, B.T. (2005) *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **18**, 709.
 9. (a) Perçin, G. and Khuri-Yakub, B.T. (2002) *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control*, **49**, 756; (b) Perçin, G., Yaralioglu, G.G., and Khuri-Yakub, B.T. (2002) *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 4385.
 10. Fukushima, T., Nishio, K., and Masuda, H. (2010) *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13** (4), C9–C11.
 11. Bietsch, A., Hegner, M., Lang, H.P., and Gerber, C. (2004) *Langmuir*, **20**, 5119.
 12. Karabasheva, S., Balushev, S., and Graf, K. (2006) *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 031110.
 13. Grimaldi, I.A., De Girolamo Del Mauro, A., Nenna, G., Loffredo, F., Minarini, C., and Villani, F. (2010) Inkjet Etching of Polymer Surfaces to Manufacture Microstructures for OLED Applications, Ischia.
 14. Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., and Witten, T.A. (1997) *Nature*, **389**, 827.
 15. Kawase, T., Sirringhaus, H., Friend, R.H., and Shimoda, T. (2001) *Adv. Mater.*, **13**, 1601.
 16. De Gans, B.J., Hoeppener, S., and Schubert, U.S. (2007) *J. Mater. Chem.*, **17**, 3045.
 17. De Gans, B.J., Hoeppener, S., and Schubert, U.S. (2006) *Adv. Mater.*, **18**, 910.
 18. Lennon, A.J., Ho-Baillie, A.W.Y., and Wenham, S.R. (2009) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1865.
 19. Fuller, S.B., Wilhelm, E.J., and Jacobson, J.M. (2002) *J. Microelectromech. Syst.*, **11**, 54.
 20. Yokota, T., Nakano, S., Sekitani, T., and Someya, T. (2008) *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 023305.
 21. Zhao, H.J., Ren, T.L., Zhang, N.X., Zuo, R.Z., Wang, X.H., Liu, L.T., Li, Z.J., Gui, Z.L., and Li, L.T. (2003) *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **99**, 195.
 22. (a) Kaydanova, T., Miedaner, A., Perkins, J.D., Curtis, C., Alleman, J.L., and Ginley, D.S. (2007) *Thin Solid Films*, **515**, 3820; (b) Torah, R.N., Beeby, S.P., Tudor, M.J., and White, N.M. (2007) *J. Electroceram.*, **19**, 95; (c) Wang, W., Tian, L., Liu, X.W., Ren, M.Y., and Zhang, Y. (2009) *Guangxue Jingmi Gongcheng/Opt. Precision Eng.*, **17**, 583; (d) Zhao, X., Evans, J.R.G., Edirisinghe, M.J., and Song, J.H. (2002) *J. Mater. Sci.*, **37**, 1987.
 23. Fakhfour, V. (2008) Inkjet printing and high aspect ratio structuring for polymer-based micro and nano systems. PhD dissertation. Swiss Federal Institute of Technology Lausanne. (10.5075/epfl-thesis-4203).
 24. Wang, C.T., Huang, K.Y., Lin, D.T.W., Liao, W.C., Lin, H.W., and Hu, Y.C. (2010) *Sensors*, **10**, 5054.
 25. Bathurst, S.P., Lee, H.W., and Kim, S.G. (2008) Ink Jet Printing of PZT Thin Films for MEMS Applications, Pittsburgh, PA.
 26. Bathurst, S., Lee, H.W., and Kim, S.G. (2008) Direct printing of lead zirconate

- titanate thin films for microelectromechanical systems. Presented at the IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems MEMS 2008.
27. Ko, S.H., Pan, H., Grigoropoulos, C.P., Fréchet, J.M.J., Luscombe, C.K., and Poulikakos, D. (2008) *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **92**, 579.
 28. Kim, J.Y., Ingrosso, C., Fakhfour, V., Striccoli, M., Agostiano, A., Curri, M.L., and Brugger, J. (2009) *Small*, **5**, 1051.
 29. Pech, D., Brunet, M., Taberna, P.L., Simon, P., Fabre, N., Mesnilgrete, F., Conédéra, V., and Durou, H. (2010) *J. Power Sources*, **195**, 1266.
 30. Zeng, H., Wan, Z., and Feinerman, A.D. (2006) *J. Microelectromech. Syst.*, **15**, 1568.
 31. Feinerman, A.D., Friedman, G., Kasman, E., Montgomery, J., Patel, P.R., Megaridis, C., Howell, E., and Collicott, S.H. (2002) Agile micromirrors with three degrees of freedom manufactured with liquid MEMS technology. Presented at the Proceedings of the SPIE.
 32. (a) O'Neill, F.T. and Sheridan, J.T. (2002) *Optik - Int. J. Light Electron Opt.*, **113**, 391; (b) Daly, D. et al. (1990) *Meas. Sci. Technol.*, **1**, 759; (c) Hutley, M.C. (1990) *J. Mod. Opt.*, **37**, 253.
 33. Fakhfour, V., Cantale, N., Mermoud, G., Kim, J.Y., Boiko, D., Charbon, E., Martinoli, A., and Brugger, J. (2008) Inkjet printing of SU(-)8 for polymer-based MEMS a case study for microlenses. Presented at the IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems MEMS 2008, January 13–17, 2008.
 34. Chen, C.-T., Chiu, C.-L., Tseng, Z.-F., and Chuang, C.-T. (2008) *Sens. Actuators A: Phys.*, **147**, 369.
 35. Danzebrink, R. and Aegerter, M.A. (1999) *Thin Solid Films*, **351**, 115.
 36. Yang, Y.S., Youn, D.-H., Kim, S.H., Lim, S.C., Shim, H.S., Kang, S.Y., and You, I.-K. (2010) *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **520**, 239.
 37. Cox, W.R., Chen, T., Hayes, D.J., Hoenigman, R.F., and MacFarlane, D.L. (1996) Microjet printing of micro-optical waveguides. Presented at the IEEE Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting LEOS 96, November 18–21, 1996.
 38. Cox, W.R., Chen, T., Ussery, D.W., Hayes, D.J., Hoenigman, R.F., MacFarlane, D.L., and Rabinovich, E.M. (1996) Microjet Printing of Anamorphic Microlens Arrays.
 39. MacFarlane, D.L., Narayan, V., Tatum, J.A., Cox, W.R., Chen, T., and Hayes, D.J. (1994) *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **6**, 1112.
 40. Hayes, D.J. and Chen, T. (2004) Next-generation Optoelectronic Components Enabled by Direct-write Microprinting Technology.
 41. (a) Wallace, D.H.D., Chen, T., Shah, V., Radulescu, D., Cooley, P., Wachtler, K., Texas Instruments, and Nallani, A. Intel (2007) First International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems (MNC2007), 2007; (b) Hutchings, I.M. (2009) Ink-jet printing in micro-manufacturing: opportunities and limitations. Keynote paper from *4M/ICOMM2009 Conference on Micro Manufacture, Karlsruhe, September 2009* (eds V. Saile, K. Ehermann and S. Dimov), pp. 47–57. doi: 10.1243/17547164C0012009006
 42. Voigt, A., Ostrzinski, U., Pfeiffer, K., Kim, J.-Y., Fakhfour, V., Brugger, J., and Gruetzner, G. (2010) New inks for the direct drop-on-demand fabrication of polymer lenses. Presented at the 36th International Conference on Nano & Microengineering, Genoa, September 19–22.
 43. Cox, W.R., Chen, T., Hayes, D.J., and Grove, M.E. (2001) Microjet Printing of Micro-optical Interconnects for Telecom Devices.
 44. Oh, S.S., Choi, C.-G., and Kim, Y.-S. (2010) *Microelectron. Eng.*, **87**, 2328.
 45. Tien, C.-H., Hung, C.-H., and Yu, T.-H. (2009) *J. Display Technol.*, **5**, 147.
 46. Nallani, A.K., Chen, T., Hayes, D.J., Che, W.-S., and Lee, J.-B. (2006) *J. Lightwave Technol.*, **24**, 1504.
 47. Carter, J.C., Alvis, R.M., Brown, S.B., Langry, K.C., Wilson, T.S., McBride, M.T., Myrick, M.L., Cox, W.R., Grove, M.E., and Colston, B.W. (2006) *Biosens. Bioelectron.*, **21**, 1359.

48. Hayes, D.J., Grove, M.E., and Cox, W.R. (1999) Development and application by ink-jet printing of advanced packaging materials. Presented at the Proceedings International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, March 14–17, 1999.
49. Ahn, B.Y., Duoss, E.B., Motala, M.J., Guo, X., Park, S.-I., Xiong, Y., Yoon, J., Nuzzo, R.G., Rogers, J.A., and Lewis, J.A. (2009) *Science*, **323**, 1590.
50. Hayes, D.J., Cox, W.R., and Wallace, D.B. (2001) Printing Systems for MEMS Packaging.
51. Mengel, M. and Nikitin, I. (2010) *Microelectron. Eng.*, **87**, 593.
52. Sekitani, T., Takamiya, M., Noguchi, Y., Nakano, S., Kato, Y., Sakurai, T., and Someya, T. (2007) *Nat. Mater.*, **6**, 413.
53. Nakano, S., Sekitani, T., Yokota, T., and Someya, T. (2008) *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 053302.
54. Bietsch, A. (2004) *Nanotechnology*, **15**, 873.
55. Bedair, S.S., Bo, L., Cooper, J.R., Santhanam, S., McCullough, R.D., Lambeth, D.N., and Fedder, G.K. (2006) A CMOS MEMS gold plated electrode array for chemical vapor detection. Presented at the 5th IEEE Conference on Sensors, October 22–25, 2006.
56. Wang, Y., Bokor, J., and Lee, A. (2004) Maskless lithography using drop-on-demand inkjet printing method. Presented at the Emerging Lithographic Technologies VIII, Bellingham, WA.
57. Sekitani, T., Noguchi, Y., Zschieschang, U., Klauk, H., and Someya, T. (2008) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **105**, 4976.

第 21 章 基于无机纳米粒子对基板和连接器 喷墨打印在印制电路方面的应用

Jolke Perelaer 和 Ulrich S. Schubert

21.1 简介

微电子学、化学、印刷学三个技术领域的融合具有很高的可行性和创新性，并且可以预见其在未来每年可以创造超过 2000 亿欧元的市场价值。导电聚合物、无机材料与印刷技术的结合，可以获得很薄、重量轻且极具成本效率的电子设备。当前市场驱动器有机光伏^[1]、柔性电池^[2]、电光装置^[3]、显示器和逻辑存储器件以及场效应晶体管（FET）和薄膜晶体管（TFT）^[4]、传感器阵列^[5]和射频识别（RFID）标签^[6]。尽管上述设备的功能差异很大，但是都需要基板和传导结构。

目前，由于喷墨打印具有精确的亚纳米沉积能力，以及在皮升体积的功能性墨水在良好的定义模式相对高的速度下具有高的分辨率，它在很多应用领域中已经成为一种很重要的点胶技术，如塑料电子、纳米技术和组织工程^[7,8]。而且，喷墨打印提出了用卷对卷（R2R）方法增加了生产复杂电子产品的可能性。

易溶性材料的导电性聚合物被发现后，相应的印制电子装置很快就被制造出来了^[9]。有机电子材料具有柔软和脆弱的性质，而相比之下无机材料硬而脆，当暴露在潮湿或者腐蚀性等恶劣环境中时也具有相对稳定的性质，这种器件在生产过程中通常需要等离子气体处理。聚合物电子设备的可塑性已经开辟了一个新的领域，如柔性和延展性，在当前的应用中已经超过了传统的硅基器件^[10]。

电子线路中必需的基板和连接器可以由聚合物或含金属的材料来制备。尽管这种基板已经可以通过光刻技术成功获得，但是具有非接触式和只写能力的喷墨打印在显著减少工艺步骤方面具有很大的吸引力^[11]。尤其是使用含金属的墨水打印基板和连接器，相比于导电聚合物材料它能够获得更高的电导率，然而，基板一般通过导电聚合物聚（3，4-亚乙二氧基噻吩）-聚（苯乙烯磺酸）（PEDOT:PSS）制备^[12]。

本章首先论述了在微电子应用领域中作为一种先进的点胶技术喷墨打印如何被用于制备基板和连接器；第二部分讨论了各种改善喷墨打印导电功能的分辨率的方法；最后，小结观点并给出了关于该领域未来发展的一些意见。

21.2 基板与连接器的金属离子喷墨打印

21.2.1 基板与连接器喷墨打印在微电子领域的应用

很多在喷墨打印的导电特性产生方面的研究，无论是铜^[13]、金^[4]还是银^[6,15]，沉积技术已经是一种很常用的方法。然而，尽管体积分数为 50% 的银具有很高的电导率并且已经可以获得了^[16,17]，但是这种导电轨迹的生产还只是具有学术价值而已。对于喷墨打印来说，最大的限制因素是打印分辨率^[18]。

Miettinen 等人^[19]已经研究出通过多层喷墨打印的连接器，使用环氧树脂材料作为基板，集成功能性系统，即系统封装。当纳米银颗粒墨水（Harima 化学试剂）连续喷墨打印后，在 220℃ 下烧结 1h。为了改善烧结过程，在印制和烧结前需要对基板进行预热，直到烧结完成。因此，基板需要在 250℃ 下加热 60min 纳米粒子的实际喷墨打印过程是在 60℃ 下完成的，使用这种方法得到的电阻率比不进行预热时要小一个数量级。环氧基介电材料也被用于喷墨打印，独立的布线层也是通过一次喷墨打印导电和介电材料产生。喷墨打印连接器的图片如图 21.1 所示。

在有机发光二极管（OLED）方面的应用，Jabbour 等人^[3]通过在 PEDOT:PSS 阳极上喷墨打印过氧化氢墨水去改变 PEDOT:PSS 的氧化状态，由此增加 PEDOT:PSS 的电导率。这种方法有两个优点：①相比于传统的技术能够减少工艺的程序；②对打印机盒内部的连接器产生最小的损伤。然而，最令人激动的发现是他们首次展示喷墨可以被用在电子灰度成像中，这种方法可以把数字照片转化为点致发光的图像，如图 21.2 所示。

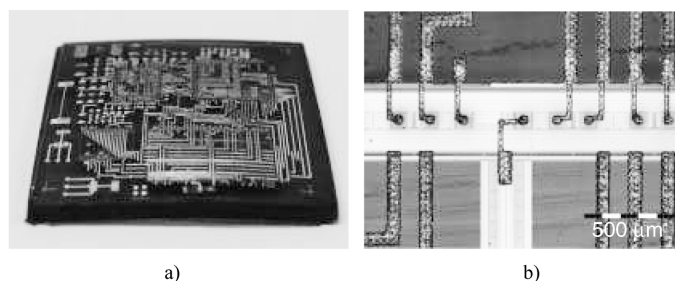


图 21.1 a) 在包装喷墨打印系统（16mm × 16mm）中，所有的接触和互连的喷墨来自银纳米颗粒墨水打印；b) 喷墨打印互连的近距离观察和断的电容触点

（引用自参考文献 [19]，© 2011，Elsevier Science）

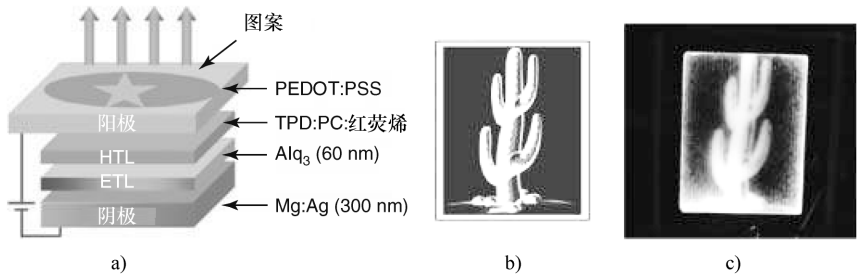


图 21.2 a) 通过 PEDOT: PSS 喷墨打印制造 OLED; b) 使用软件包仙人掌标志设计; c) 对应的 OLED 图像。设备尺寸: 3.3cm × 3.8cm
(引用自参考文献 [3], © 2011, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

Magdassi 和他的同事^[20]最近发表了用喷墨打印制备 OLED 器件的报告, 提出了一种在室温下获得凝聚并烧结的纳米银颗粒。他们已经把带相反电荷的聚电解质与被纳米粒子包裹的封端剂进行反应, 随后纳米银颗粒发生自发凝聚现象, 导致大颗粒银的电导率提升 20% , 烧结的纳米银颗粒被用作柔性电极的顶层, 透明的 PET (聚对苯二甲酸乙二酯) 基的电致发光器件 (见图 21.3)。该器件由两部分构成: ①一个四层 (PET: ITO: ZnS: BaTiO₃) 的电致发光器件, 在其顶层的 BaTiO₃ 层上涂覆一层聚电解质, 并在室温干燥; ②把含分散银粒子的墨水喷墨打印到聚电解质层, 就产生了一种可弯曲的电致发光器件。

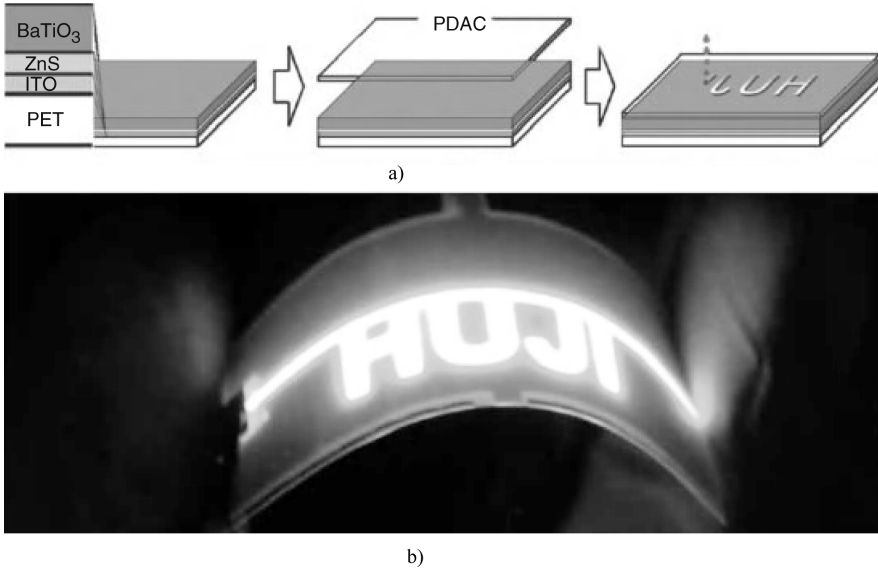


图 21.3 a) 电致发光装置的示意图以及印刷过程; b) 工作中的电致发光器件
(引用自参考文献 [20], © 2011, 美国化学学会)

按照作者所说,这种新的方法能够在像纸或者 PET 等温度敏感基板上得到预定的导电图案,并在室温下制备这种导电特性器件。结果,这项发明将为柔性电子和塑料电子,包括 OLED 和太阳能电池等光电器材开拓一种新的应用方式。

作为第四个例子, Mager 等人^[21]报道了通过在柔性聚酰亚胺 (PI) 薄片上喷墨打印导电纳米颗粒制备共振射频薄膜。这种由导电环和一系列电容器组成的线圈,形成了一个用于磁共振成像 (MRI) 的接收器电路的一部分,谐振电路是有选择性的在 400MHz 的预定频率,所需包括电阻器、电容器和电感器等电气元件通过喷墨打印制造。被连接到一个网络分析仪和在 MRI 硬件之前的喷墨打印电路是与一个小的调谐和匹配板相连接的 (见图 21.4a)。在 400MHz 时与 38dB 进行匹配,得到的结果可以与那些从标准的印制电路板 (PCB) 技术的结果相比较。用于接收 MRI 的喷墨打印部件的性能图像显影和完整猕猴桃图像去检验,这种方式甚至可以与标准 MRI 设备媲美 (见图 21.4b)。

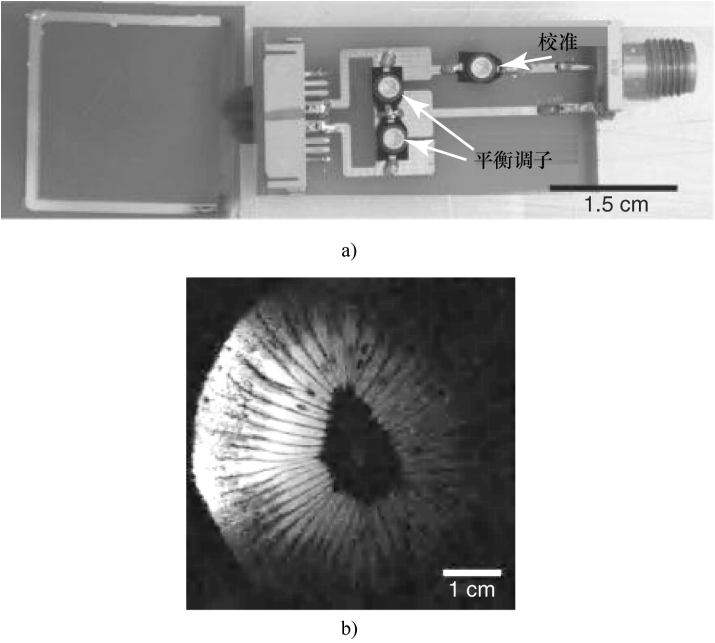


图 21.4 a) 附连到调谐和匹配电路的聚酰亚胺箔的喷墨印制线圈;
b) 一个喷墨打印线圈拍摄的猕猴桃闪烁序列图像
(引用自参考文献 [21], © 2011, IEEE 出版社)

实际上,在喷墨打印过程中允许创建任意形二维线圈,这是由于材料是通过喷墨打印按需放置的,这些特性可以在非平面或者弯曲的基板上很容易地实现控制。因此,作者认为,喷墨打印线圈和谐振电路能够为 MRI 的三维线圈的 R2R

生产方式提供新的可能性。

最后，一种制备传导特性的相对较新的技术是反应性喷墨打印，两种可反应的组分被喷墨打印到基板上，随后在原位发生反应形成导电材料。反应性喷墨印刷技术已经被应用于导电铜、镍线的制备^[22]。

21.3 高分辨率喷墨打印

21.3.1 表面润湿和墨水修饰

对于喷墨打印最大的限制因素就是它的分辨率，因此，本节将讨论各种改善打印分辨率的方法。

第一种方法是控制基板上墨水的润湿能力，这种技术通常被称为图像预处理^[23]。Sirringhaus 等人^[24]通过修饰基板的表面能够达到这一效果，如图 21.5 所示过程。作者通过在图案表面使用流动的水基聚合物液滴喷墨打印到基板并引导到指定的图案上获得了 $5\mu\text{m}$ 的线宽度。这种方法获得了高分辨的 TFT，显示出高的流动速率以及通 - 断电流切换比。

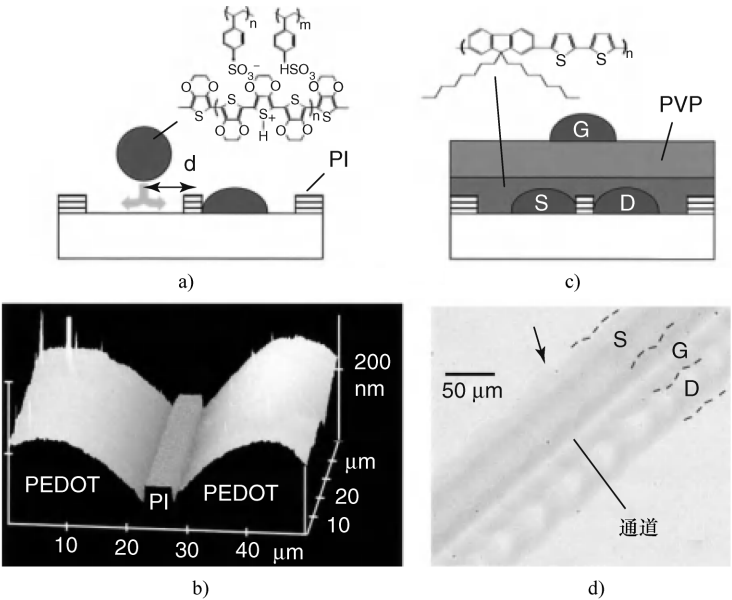


图 21.5 a) 喷墨打印预处理图案示意图；b) 喷墨打印中被 $L=5\mu\text{m}$ 的线形聚酰亚胺分开的 PEDOT: PSS 源于漏电极的精确位置的原子力显微图像；c) F8T2 半导体层顶栅喷墨打印的 TFT 正栅极的结构示意图；d) 喷墨打印 TFT ($L=5\mu\text{m}$) 的光学显微镜照片

(引用自参考文献 [24]，© 2011，美国科学促进会)

喷墨打印预处理图案的表面能的使用有一个缺陷,那些图案在随后是不可见的,它减弱了喷墨打印在产生图案时不需要掩膜的优势,而这些在光刻技术去制作图案的表面能时是必需的。此外,基板上预处理图案的存在增加了整体工艺的时间,并把这一缺陷引入 R2R 生产中。

一种可替换的并能够减少工艺步骤的基板修饰表面能的方法是限制当墨水与基板接触时墨水的流动性,这一过程可以通过诸如氧化铝填充蜡悬浮液的相变墨水达到^[25]。墨水的黏度可以通过墨水中胶体颗粒的稳定性控制,而不是通过改变载体的相态。胶体颗粒的稳定性可以通过聚合物吸附在足够厚的表面层上,去实现空间的排斥而控制。例如,在加热时会发生快速絮凝,在分散胶体中称为临界絮凝温度(CFT)。这种特殊的效果,已经作为更高分辨率下控制基板上喷墨打印材料的打印几何形状有用的途径而被研究^[26]。

21.3.2 减小印制液滴直径

Perelaer 等人^[27]发现点间距和线的宽度与高度之间存在线性关系。通过选择液滴重叠最小并且液滴的边界接触最小的点间距,是一种简单的提高线分辨率的方法。

根据被使用的点间距的不同,线的形态可能出现差异,Subramanian 和他的同事们^[28]从结构排列去证明了,从单独的液滴到线形,形态是锯齿状的、均匀的、凸起的或者像叠放的硬币。作者发现,每个打印液滴之间的点间距和延迟时间,以及作为溶剂的挥发性导致不同的线形的形态。因此,最好的情况是能够打印出给定的恒定的线宽和线高度。

一般情况下,喷墨打印的线宽会有比喷嘴直径大的特征^[29]。喷墨打印典型的尺寸特征取决于喷嘴直径,并且一般在 $70 \sim 100\mu\text{m}$ 。尽管减小喷嘴直径是去最小化线宽特征的明显方式,但是即使在这时可以打印并且不考虑基板的表面能这也会约束墨水的流变性,这对最终的印制功能会产生非常显著的影响。

值得注意的是,基板的表面能不能太低,因为这会在印制时引入凸起的打印现象^[31],如图 21.6 左边的聚四氟乙烯(PTFE)薄片所示。像 PET 和 PI 等常用的聚合物基板有相对较高的表面能,显示在图 21.6 的右边。尽管在这类基板上印制能够获得连续笔直的线形,但是这种线宽会在整个打印板块上面获得,这是因为所用的溶剂对基板有较好的润湿性。此外,还会得到像咖啡环效应等不希望得到的干燥效果^[32]。显然,表面能与溶剂之间的最佳匹配是必要的。而聚芳酯的聚合物薄片能够满足这种需要,因为它们具有 PTFE 和 PI 值之间的表面能。

Van Osch 等人^[18]通过减小喷嘴尺寸和增加表面温度,制备出一种直径为 $40\mu\text{m}$ 的导电银迹线,这种方式能够激发溶剂的蒸发,防止线变宽。

图 21.7a 表明线宽度对点间距的依赖性。很明显,当点间距增加时,线宽度

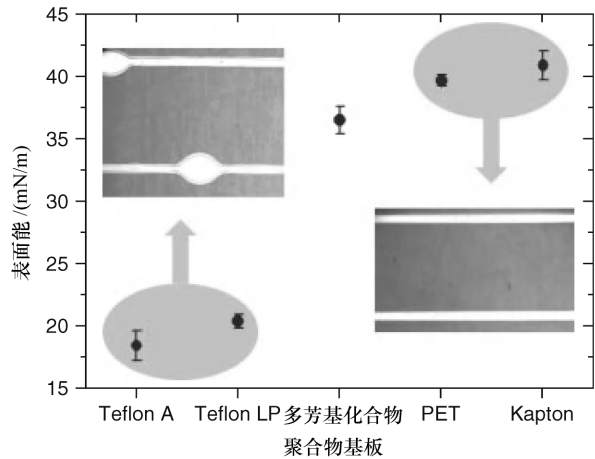


图 21.6 五个市售聚合物基板的表面能和在这些表面上的印制线的形状的印记
(引用自参考文献 [18], © 2011, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

会增加，单位长度上会沉积更少的材料从而导致更小的结构。当点间距大于 $25\mu\text{m}$ 时能够形成部分的连续性线，再进一步增大会导致形成单个的液滴。因此，使用 $25\mu\text{m}$ 的点间距会产生最小的 $40\mu\text{m}$ 的线宽，这时的分辨率相当于每英寸有 600 个点（注：600 点的分辨率对应于 $2.54/600\text{cm} \approx 42.3\mu\text{m}$ 的单个点直径）。

以同样的方式，当点间距增加时，阻力也会增加，如图 21.7b 所示。然而，在彼此顶部的印制层数相互独立并会有强烈的影响。三层的线形的点间距的阻力会急剧增加，而当在顶部打印五层时，点间距随阻力的变化渐变。而这可以通过每单位长度材料的沉积量增加，形成更多的并行渗流路径去解释。

在多芳基化合物薄膜上印制的银迹线的典型尺寸如图 21.8 所示。分别采用 $5\mu\text{m}$ （见图 21.8a）和 $25\mu\text{m}$ （见图 21.8b）的点间距，在聚芳酯薄片上喷墨打印 $85\mu\text{m}$ 和 $40\mu\text{m}$ 线宽的线形，没有任何得到诸如凸起或咖啡滴效果的任何缺陷。烧结后的导电性是块状的 23%。

另一种类型的喷墨打印技术是基于静电产生液滴。由于喷嘴与基板之间的高场强，弯液面变化成圆锥形，然后液体在锥形的尖端作薄射流喷出，并分解成细小液滴。作为所施加的电场的第二结果，液滴朝向基板加速。这种技术也被称为电流体动力喷射印制（EHJ 或电子喷射），并且采用 $0.3 \sim 3\mu\text{m}$ 的喷嘴被打印的液滴可以小到 $240 \sim 700\text{nm}$ ，产生 $0.2 \sim 10\mu\text{m}$ 的超高分辨率，如图 21.9 所示^[33]。

尽管喷墨打印的喷嘴的尺寸已经成功减小了，但是这对于可以用来打印的墨水必需的表面张力与黏度来说太过狭窄^[34]。此外，用于打印的分散的颗粒必须

小于喷嘴直径，否则会发生堵塞现象。

当使用压电按需喷墨印制时，通过修改波形能够产生更小的液滴^[35]。最近 Meier 等人^[36]提出了，在未处理的 PI 基板上喷墨打印单层的导电银迹线可以提高分辨率。作者也采用相似的方法像 Van Osch 等人那样，使用直径最小的液滴在加热的基板上喷墨打印。然而，作者通过修改直径为 $26.6\mu\text{m}$ 的标准墨盒的波形，去替代使用的最小直径为 $12.4\mu\text{m}$ 的墨盒。结果，印制的液滴的直径大约是 $15.6\mu\text{m}$ ，最小线宽是 $25\mu\text{m}$ 。

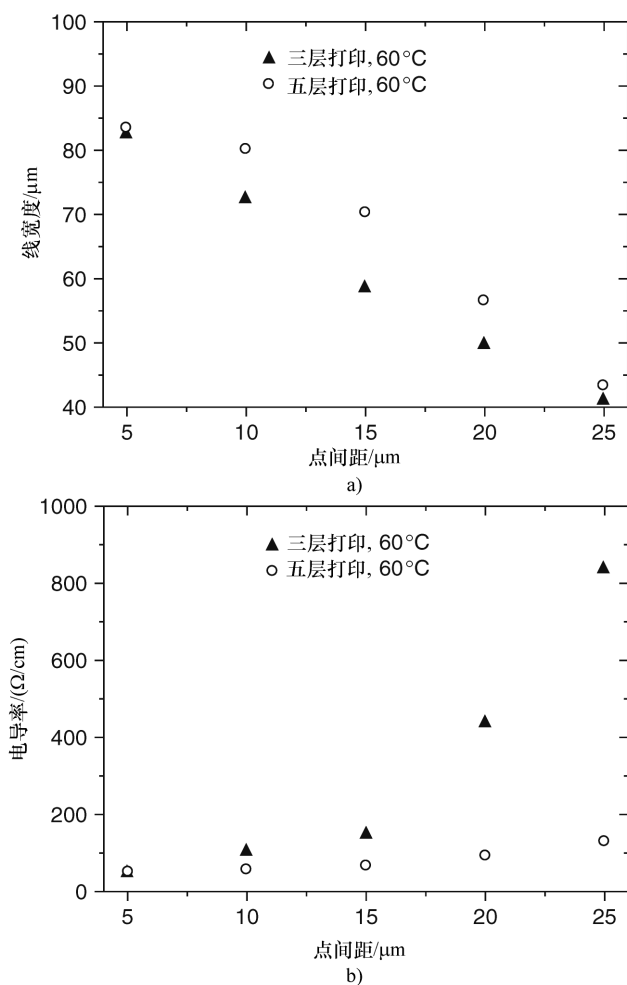


图 21.7 在各自的顶部打印三层和五层的 a) 线宽度和 b) 阻力与点间距的函数

(引用自参考文献 [18], © 2011, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

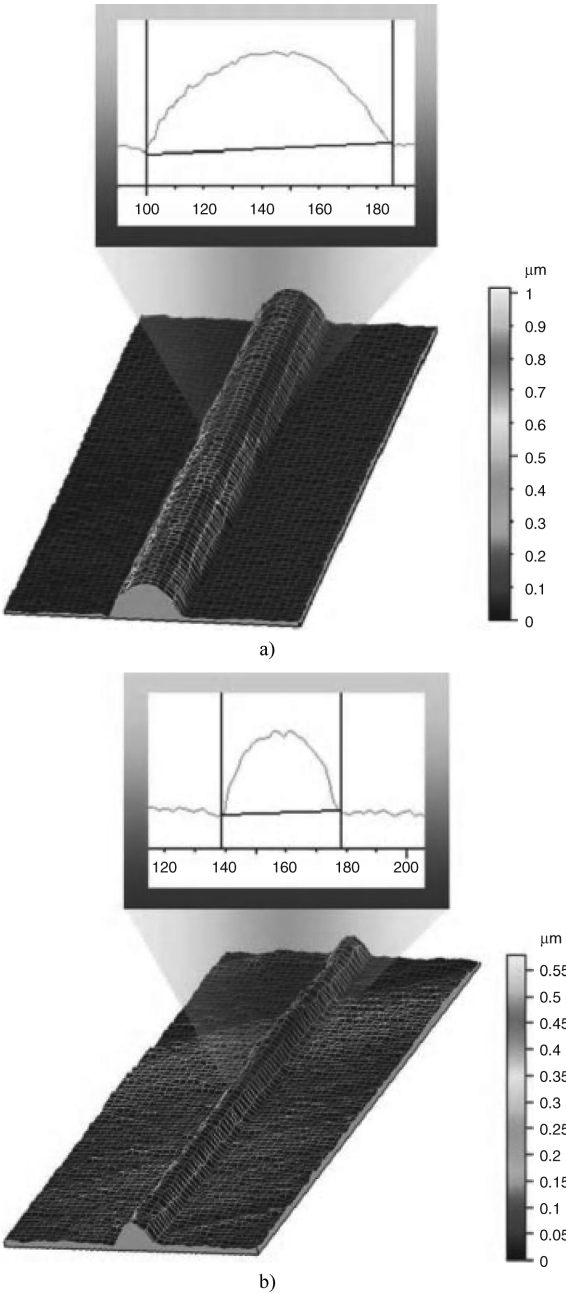


图 21.8 在多芳基化合物薄膜上分别采用 a) 5 μm 和 b) 25 μm 的点间距喷墨打印的银迹线的横截面图与三维图像。基板加热到 60℃ 且在各自的顶部打印五层
(引用自参考文献 [18], © 2011, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

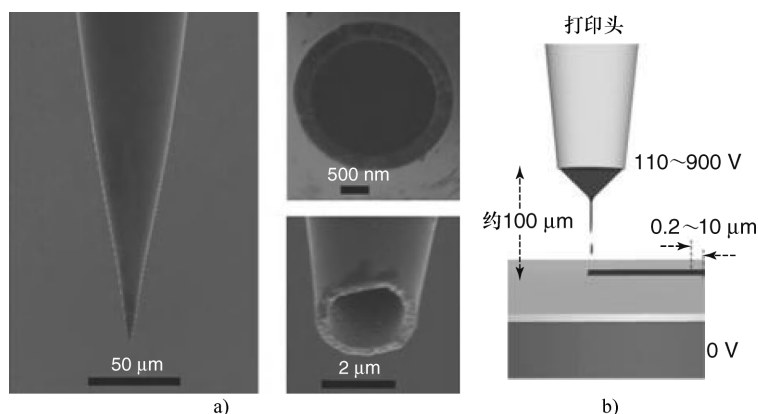


图 21.9 喷嘴的结构和一个高分辨率电子喷墨打印机的示意图

a) 喷金的玻璃毛细管喷嘴（内部直径为 $2\mu\text{m}$ ）的扫描电子显微镜（STE）图像，表面喷金处理的喷嘴的整个外貌以及尖端附近的内部图像。右边的图显示了尖端区域 b) 打印时喷嘴与基板的布局，墨水从在喷嘴尖端形成半月形的圆锥顶端喷出，这是因为在下面的基板与喷嘴及墨水之间施加电压的原因

（引用自参考文献 [33]，© 2011，the Nature Publishing Group）

最后，打印的高度也会对液滴及其传播产生影响。只要液滴的位置精度不受影响，增加打印的高度是一种简单的方法去减少液滴的直径，这主要是由于挥发性溶剂在喷出过程中时间较长，就会有更强的挥发效果^[29]。结果，液滴冲击基板时的直径也会减小，从而提升分辨率。在某些系统中，这种增加高度的方式甚至可以配合加热基板一起使用，这样可以进一步增加挥发的速率^[15]。

在增加打印高度时，可以提高打印速度，这样液滴对空气扰动的敏感性就下降了^[37]。

21.3.3 物理表面处理

正如前面所述，在预处理图案的表面能与喷墨打印的组合使用上存在一个缺陷，它消除了喷墨打印技术灵活性的优势，因为这需要在特定的光刻下准备特定图案的表面能。

热压印是一种可行的解决上述问题的方法。热压印的原理涉及一个主要的过程，要加热到热塑性塑料的玻璃转变温度（ T_g ）以上几分钟。热压印可以制备出像直径只有 25nm 特性的尺寸非常精细的结构^[38]。热压印特征还可以提供一种优势，使这种特性能够在图案化后被准确观察到，并且制成的样品还可以重复使用，这有助于将加工时间最小化，允许自动化批量生产，并因此使成本降低。

Hendriks 等人^[39]通过毛细管作用力的方法，在聚合物薄片的热压印凹槽里填充纳米银粒子的墨水，以便在比喷墨打印制备的线宽还要小的范围内做出导电迹线。这一过程如图 21.10 所示。

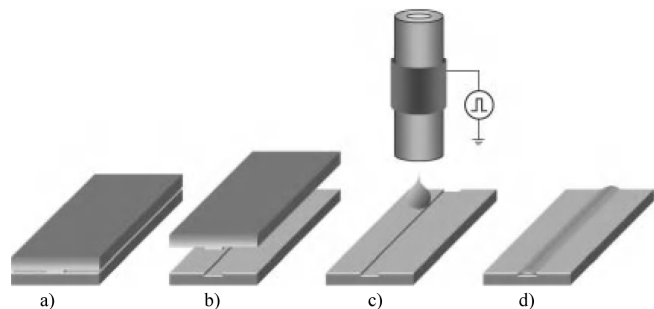


图 21.10 喷墨打印前在热压印产生的浮雕结构中通过毛细管填充银迹线过程的示意图
a) 把聚合物基板加热到 T_g 温度以上然后控制主设备压入聚合物中 b) 接着从产生压痕的聚合物上移开主设备 c) 喷墨打印的液滴被精确地放置到凹槽里面 d) 通过毛细管作用力进行填充
(引用自参考文献 [40])

一旦凹槽通过热压印形成，它就可以通过喷墨打印填充金属基的墨水（见图 21.10c、d）。当墨水的接触角足够小时，液体会在毛细管作用力下去填充凹槽。为了减少固/液、固/气界面的界面自由能，液体墨水会填充凹槽，它正比于 $(\gamma/\eta)l/2$ ，其中 γ 是表面张力， η 是动态黏度^[41]。

当墨水沉积后，迹线形成典型的 $8\mu\text{m}$ 甚至更小的宽度，如图 21.11 所示。从图 21.11 中可以看出，这样的迹线的一个最显著的特点是，在整个长度上，它的宽度几乎没有变化。宽度的均匀性归因于毛细填充的方法，并且墨水会首先填充有角的区域，随后大量的液体依附过来^[42]。

加热烧结后，在凹槽里面 $10\mu\text{m}$ 宽度的迹线的电导率的数值相当于块状银的 20%。只用这种方式获得更高电导率的途径是增加银颗粒的填充含量，这可能也是使用毛细管作用力形成迹线的结果。Magdassi 等人^[43]发现，致密未烧结的纳米银粒子的电导率只相当于块状银的 15%。

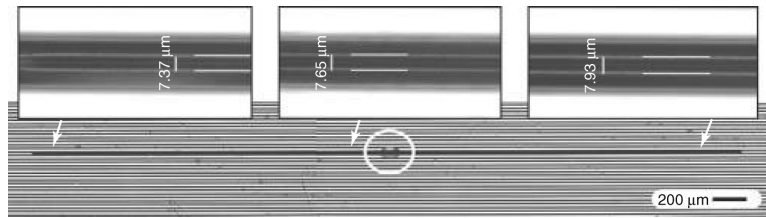


图 21.11 由 $42\mu\text{m}$ 线宽间距的主设备在聚苯乙烯基板上热压印制备的单条纳米银迹线的光学显微镜图像。喷墨打印的原始点落于绘制的圆内，顶部的图像显示的线宽是在小箭头标记的位置测得的图像
(引用自参考文献 [39]，© 2011，Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

21.3.4 喷墨打印的离子凝胶

喷墨打印的线是否可见，不仅仅依赖于它的线宽，也依赖于制备它的材料的

透明性。由于其独特的和高度的可调和性质，凝胶型离子液体已经成为材料科学近年来一个热门的话题。将离子液体掺入聚合物基质中，可以发展那种具有加工性和机械性能的聚合物材料，但是这样也会增加电子特性。其结果是，基于离子凝胶的各种新材料和设备正在迅速扩大，包括 TFT 和用作电池的金属离子导电膜等。

最近，Delaney 等人^[45]报告出一种所谓的离子凝胶的喷墨打印的组合方式，以导电性和黏度均匀为基本准则筛选出一组具有八个离子液体，作为备选用于打印基板和连接器。结果，配制的离子凝胶打印出的墨水是导电的并且不需要加热烧结。作者采用二甲基丙烯酸聚乙二醇酯（PEG-DMA）和 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸（BMIM OTf）溶解体积分数为 60% 的离子液体时制备的离子凝胶时，可以获得最低的电阻率。这种方法可以获得 $1041\Omega\text{m}$ 的电阻率，这与市场上的 PEDOT:PSS 在同一数量级上。

离子凝胶的使用为韧性、透明的导电材料的存在提供了证据，通过 BMIM 光学传递函数喷墨打印到纸上。经过紫外固化后再折叠成千纸鹤的纸张，这种结构似乎也是导电的，如图 21.12a 所示。虽然纸张折叠和展开后的电阻率提高，但是纸张打印特性仍然是可测的。

此外，作者发现，在制备 $150\mu\text{m}$ 厚的薄膜时，光学透明度是极好的，通过光的透射率证明在从近紫外光到近红外光内占据了 94% 以上的范围，如图 21.12b 所示。



a)

图 21.12 a) 一张离子凝胶喷墨打印后的纸折叠成千纸鹤后仍然具有导电性图像

b) $150\mu\text{m}$ 厚的 60:40PEG-DMA:BMIM OTf 薄膜吸收光谱图

(引用自参考文献 [45], © 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

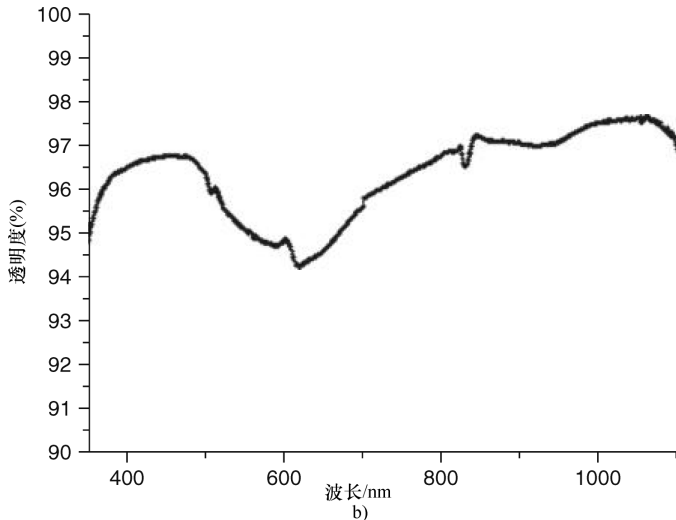


图 21.12 a) 一张离子凝胶喷墨打印后的纸折叠成千纸鹤后仍然具有导电性图像

b) 150 μm 厚的 60:40PEG-DMA:BMMIM OTf 薄膜吸收光谱图 (续)

(引用自参考文献 [45], © 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

21.4 小结与展望

在本章中,概括地提出了在微电子应用领域中作为一种图像化技术的喷墨打印如何被用于制备基板和连接器。最初,喷墨打印被用作图像应用程序,但是当下,其在越来越多的科研和研发以及生活中被作为一种先进的点胶技术。喷墨打印是一种很灵活的工具,因为不需要掩码,所以要被打印的图像也可以立刻被修改,这也允许原始的模式。此外,喷墨打印还是一种更好的环保型工具,因为它仅需点胶所需量的液体,也就是只在预定的位置,因此相比于光刻技术可以减少废弃物的产生。

在所有的被讨论的例子中,金属离子墨水的喷墨打印技术已经被用来生产基板和连接器,包括 PCB、OLED、MRI 和 TFT。采用压电按需喷墨打印和含金属的墨水,导电层也准备在一个完全数字化方式。已经有证据表明,相比于光刻法或者激光图案等微纳米图形技术,喷墨打印导电材料生产的电子器件更加便宜,但是这种方式需要加热温度与作为基板的聚合物相匹配。

本章之后讨论了几种提升喷墨打印分辨率的技术。为了达到喷墨打印银轨道的最小线宽,就需要相匹配的基板能量的墨的表面张力即润湿性。另外,点间距、表面温度和在飞行中的液滴直径对分辨率的影响非常大,需要被优化。根据这种方法,使用压电按需喷墨打印,当前可直接喷墨打印在聚合物薄片上的最小线宽是 25 μm 。然而,通过化学或者物理的表面处理后,分辨率能够提升到 10 μm 。

虽然通过使用改性基板已经取得了很大的成功,为了形成优先润湿的区域进行了表面能的图案化,在不需要进行预处理的条件下,试验也取得了成功。这样的

原因也很明显,通过减少工艺步骤降低整体成本,明显地提升了设备的生产速度。

在其他的研究领域中,喷墨打印技术也开始兴起。例如,喷墨打印已经被用于制备不同的聚合物混合薄膜,这也是一种获得复合材料的研究途径,其中的化学组成、薄膜厚度等参数可以系统地变化。这些表面的物理特性能够实时查询,这也会对材料有一个更详细的理解和定量的结构域性质的鉴定。

此外,喷墨打印已经被用于制备微阵列的发光材料和催化剂的筛选,以及点胶生物材料,包括 DNA 和细胞。按照这一研究趋势,可以被概括为,喷墨打印已发展成在科研中的一个重要课题,尽管它曾经只是文本和图形的印刷。

致 谢

对欧盟第七框架计划 (FP7/2007—2013) No248816 资助协议给予了资金支持表示感谢。

参 考 文 献

1. Jansen, R.A.J. and Grätzel, M. (eds) (2009) Special issue on "Solar cells". *J. Mater. Chem.*, **19** (30), 5276–5278.
2. Hilder, M., Winther-Jensen, B., and Clark, N.B. (2009) Paper-based, printed zinc-air battery. *J. Power Sources*, **194** (2), 1135–1141.
3. Yoshioka, Y. and Jabbour, G.E. (2006) Inkjet printing of oxidants for patterning of nanometer-thick conducting polymer electrodes. *Adv. Mater.*, **18** (10), 1307–1312.
4. Gamerith, S., Klug, A., Schreiber, H., Scherf, U., Moderegger, E., and List, E.J.W. (2007) Direct ink-jet printing of Ag-Cu nanoparticle and Ag-precursor based electrodes for OFET applications. *Adv. Funct. Mater.*, **17** (16), 3111–3118.
5. Loffredo, F., Burrasca, G., Quercia, L., and Della Sala, D. (2007) Gas sensor devices obtained by ink-jet printing of polyaniline suspensions. *Macromol. Symp.*, **247**, 357–363.
6. Fuller, S.B., Wilhelm, E.J., and Jacobson, J.M. (2002) Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems. *J. Microelectromech. Syst.*, **11** (1), 54–60.
7. Singh, M., Haverinen, H.M., Dhagat, P., and Jabbour, G.E. (2010) Inkjet printing – process and its applications. *Adv. Mater.*, **22** (6), 673–685.
8. Perelaer, J., Smith, P.J., Mager, D., Soltman, D., Volkman, S.K., Subramanian, V., Korvink, J.G., and Schubert, U.S. (2010) Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials. *J. Mater. Chem.*, **20** (39), 8446–8453.
9. Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., and Macdiarmid, A.G. (1977) Electrical-conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, **39** (17), 1098–1101.
10. Leenen, M.A.M., Arning, V., Thiem, H., Steiger, J., and Anselmann, R. (2009) Printable electronics: flexibility for the future. *Phys. Status Solidi A*, **206** (4), 588–597.
11. Tekin, E., Smith, P.J., and Schubert, U.S. (2008) Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*, **4** (4), 703–713.
12. Kim, Y.H., Sachse, C., Machala, M.L., May, C., Müller-Meskamp, L., and Leo, K. (2011) Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, **21** (6), 1076–1081.

13. Cuk, T., Troian, S.M., Hong, C.M., and Wagner, S. (2000) Using convective flow splitting for the direct printing of fine copper lines. *Appl. Phys. Lett.*, **77** (13), 2063–2065.
14. Molesa, S., Redinger, D.R., Huang, D.C., and Subramanian, V. (2003) High-quality inkjet-printed multilevel interconnects and inductive components on plastic for ultra-low-cost RFID applications. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **769**, H8.3.1–H8.3.6.
15. Perelaer, J., De Gans, B.-J., and Schubert, U.S. (2006) Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks. *Adv. Mater.*, **18** (16), 2101–2104.
16. Perelaer, J., de Laat, A.W.M., Hendriks, C.E., and Schubert, U.S. (2008) Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation. *J. Mater. Chem.*, **18** (28), 3209–2115.
17. Smith, P.J., Shin, D.-Y., Stringer, J.E., Reis, N., and Derby, B. (2006) Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns. *J. Mater. Sci.*, **41** (13), 4153–4158.
18. Van Osch, T.H.J., Perelaer, J., De Laat, A.W.M., and Schubert, U.S. (2008) Inkjet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates. *Adv. Mater.*, **20** (2), 343–345.
19. Miettinen, J., Pekkanen, V., Kaija, K., Mansikkamäki, P., Mäntysalo, J., Mäntysalo, M., Niittynen, J., Pekkanen, J., Saviauk, T., and Rönkkä, R. (2008) Inkjet printed system-in-package design and manufacturing. *Microelectron. J.*, **39** (12), 1740–1750.
20. Magdassi, S., Grouchko, M., Berezin, O., and Kamyshny, A. (2010) Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature. *ACS Nano*, **4** (4), 1943–1948.
21. Mager, D., Peter, A., Del Tin, L., Fischer, E., Smith, P.J., Hennig, J., and Korvink, J.G. (2010) An MRI receiver coil produced by inkjet printing directly on to a flexible substrate. *IEEE Trans. Med. Imaging*, **29** (2), 482–487.
22. Li, D.P., Sutton, D., Burgess, A., Graham, D., and Calvert, P.D. (2009) Conductive copper and nickel lines via reactive inkjet printing. *J. Mater. Chem.*, **19** (22), 3719–3724.
23. Gates, B.D., Xu, Q.B., Love, J.C., Wolfe, D.B., and Whitesides, G.M. (2004) Unconventional nanofabrication. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **34**, 339–372.
24. Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R.H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W., and Woo, E.P. (2000) High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, **290** (5499), 2123–2126.
25. Seerden, K.A.M., Reis, N., Evans, J.R.G., Grant, P.S., Holloran, J.W., and Derby, B. (2001) Ink-jet printing of wax-based alumina suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (11), 2514–2520.
26. Van den Berg, A.M.J., De Laat, A.W.M., Smith, P.J., Perelaer, J., and Schubert, U.S. (2007) Geometric control of inkjet printed features using a gelating polymer. *J. Mater. Chem.*, **17** (7), 677–683.
27. Perelaer, J., Hendriks, C.E., Reinhold, I., Eckardt, R., Van Osch, T.H.J., Schubert, U.S. (2008) Inkjet Printing of conductive silver tracks in high resolution and the (alternative) sintering thereof. Proceedings of the 24th International Conference on Digital Printing Technology and Digital Fabrication, Pittsburgh, PA, pp. 697–701.
28. Soltman, D. and Subramanian, V. (2008) Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*, **24** (5), 2224–2231.
29. Perelaer, J., Smith, P.J., Wijnen, M.M.P., Van den Bosch, E., Eckardt, R., Ketelaars, P.H.J.M., and Schubert, U.S. (2009) Droplet tailoring using evaporative inkjet printing. *Macromol. Chem. Phys.*, **210** (5), 387–393.
30. Kung, C.-Y., Barnes, M.D., Lermer, N., Whitten, W.B., and Ramsey, J.M. (1999) Single-molecule analysis of ultradilute solutions with guided streams of 1- μm water droplets. *Appl. Optics*, **38** (9), 1481–1487.
31. Duineveld, P.C. (2003) The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate. *J. Fluid Mech.*, **477**, 175–200.
32. Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., and Witten, T.A.

- (2000) Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, **62** (1), 756–765.
33. Park, J.U., Hardy, M., Kang, S.J., Barton, K., Adair, K., Mukhopadhyay, D.K., Lee, C.Y., Strano, M.S., Alleyne, A.G., Georgiadis, J.G., Ferreira, P.M., and Rogers, J.A. (2007) High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nat. Mater.*, **6** (10), 782–789.
 34. Stringer, J. and Derby, B. (2009) Limits to feature size and resolution in inkjet printing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (5), 913–918.
 35. Chen, A.U. and Basaran, O.A. (2002) A new method for significantly reducing drop radius without reducing nozzle radius in drop-on-demand drop production. *Phys. Fluids*, **14** (1), L1–L4.
 36. Meier, H., Löffelmann, U., Mager, D., Smith, P.J., and Korvink, J.G. (2009) Inkjet printed, conductive, 25 μm wide silver tracks on unstructured polyimide. *Phys Status Solidi A*, **206** (7), 1626–1630.
 37. Rioboo, R., Marengo, M., and Tropea, C. (2002) Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces. *Exp. Fluids*, **33** (1), 112–124.
 38. Chou, S.Y., Krauss, P.R., and Renstrom, P.J. (1995) Imprint of sub-25nm vias and trenches in polymers. *Appl. Phys. Lett.*, **67** (21), 3114–3116.
 39. Hendriks, C.E., Smith, P.J., Perelaer, J., Van den Berg, A.M.J., and Schubert, U.S. (2008) “Invisible” silver tracks produced by combining hot-embossing and inkjet printing. *Adv. Funct. Mater.*, **18** (7), 1031–1038.
 40. Perelaer, J. (2009) Microstructures prepared via inkjet printing and embossing techniques. Dissertation. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands.
 41. Dong, M. and Chatzis, I. (1995) The Imbibition and flow of a wetting liquid along the corners of a square capillary-tube. *J. Colloid Interface Sci.*, **172** (2), 278–288.
 42. Kim, E. and Whitesides, G.M. (1997) Imbibition and flow of wetting liquids in noncircular capillaries. *J. Phys. Chem. B*, **101** (6), 855–863.
 43. Magdassi, S., Grouchko, M., Tokar, D., Kamysny, A., Balberg, I., and Millo, O. (2005) Ring stain effect at room temperature in silver nanoparticles yields high electrical conductivity. *Langmuir*, **21** (23), 10264–10267.
 44. Lodge, T.P. (2008) Materials science – a unique platform for materials design. *Science*, **321** (5885), 50–51.
 45. Delaney, J.T., Liberski, A.R., Perelaer, J., and Schubert, U.S. (2010) A practical approach to the development of inkjet printable functional ionogels – bendable, foldable, transparent, and conductive electrode materials. *Macromol. Rapid Commun.*, **31** (22), 1970–1976.

Copyright © 2012 John Wiley – VCH Verlag & Co. KGaA.

All Right Reserved. This translation published under license. Authorized translation from English language edition, entitled < Inkjet – Based Micromanufacturing >, ISBN: 978 – 3 – 527 – 31904 – 6, by Jan G. Korvink, Patrick J. Smith and Dong – Youn Shin, Published by John Wiley & Sons. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder.

本书中文简体字版由机械工业出版社出版, 未经出版者书面允许, 本书的任何部分不得以任何方式复制或抄袭。版权所有, 翻印必究。

北京市版权局著作权合同登记 图字: 01 – 2013 – 8271 号。

图书在版编目 (CIP) 数据

喷墨打印微制造技术/ (德) 考文科 (Korvink, J. G.), (英) 史密斯 (Smith, P. J.), (韩) 申东勇编著; 汪浩等译. —北京: 机械工业出版社, 2015. 10

(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文: Inkjet – Based Micromanufacturing

ISBN 978-7-111-51584-5

I. ①喷… II. ①考…②史…③申…④汪… III. ①喷墨打印 – 研究
IV. ①TP334. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 222907 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 顾 谦 责任编辑: 顾 谦

责任校对: 张玉琴 封面设计: 马精明

责任印制: 李 洋

北京机工印刷厂印刷 (三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2015 年 11 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 23mm · 20.5 印张 · 394 千字

0 001 – 2 600 册

标准书号: ISBN 978-7-111-51584-5

定价: 89.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010 – 88361066

机 工 官 网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010 – 68326294

机 工 官 博: weibo.com/cmp1952

010 – 88379203

金 书 网: www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

关于本书

本书介绍了喷墨打印微制造技术并且概述了基础理论和模型，在当前微型系统研究和发展方面，这些为更加全面的理解和掌握喷墨打印方法提供了很好的基础。

本书主要内容：

- 概述喷墨打印微制造技术；
- 热喷墨技术；
- 理论和模型；
- 无机墨水用于塑料电子器件的后打印过程应用；
- 喷墨打印用墨水形成；
- 喷墨打印制造电路板；
- 射频识别标签天线；
- 喷墨打印MEMS。

电话服务

服务咨询热线：010-88361066
读者购书热线：010-68326294
010-88379203

网络服务

机工官网：www.cmpbook.com
机工微博：weibo.com/cmp1952
金书网：www.golden-book.com
教育服务网：www.cmpedu.com
封面无防伪标均为盗版

为中华崛起传播智慧

地址：北京市百万庄大街22号
邮政编码：100037

策划编辑◎顾 谦

国际电气工程先进技术译丛

- 《喷墨打印微制造技术》
- 《电能转换与传输——基于计算机的交互式方法》（原书第2版）
- 《人工智能在电力系统优化中的应用》
- 《决策用强化与系统性机器学习》
- 《微纳机电生物传感器》
- 《能量产生、转换、储存、节能与耦联》
- 《电力系统的扰动分析》
- 《体内机器人：从毫米级至纳米级》
- 《嵌入式系统在智能电器和能源管理中的应用》
- 《高级测量仪器与计算机I/O设计：精度界定和控制及其工业应用》（原书第2版）
- 《固体氧化物燃料电池的动态建模与预测控制》
- 《氢能源和车辆系统》
- 《纳米技术与能源》
- 《电能效率：技术与应用》
- 《自主移动机器人行为建模与控制》
- 《环境能源发电：太阳能、风能和海洋能》
- 《智能电网——融合可再生、分布式及高效能源》
- 《电动汽车融入现代电网》
- 《太阳能照明》
- 《超级电容器：材料、系统及应用》
- 《太阳能发电系统控制技术》
- 《ESD物理与器件》
- 《锂二次电池原理与应用》
- 《风力发电并网运行的无功管理》
- 《超大规模集成电路物理设计：从图分割到时序收敛》
- 《海上风电成本建模：安装与拆除》
- 《智能电网——设计与分析基础》
- 《功率理论与电能质量治理》
- 《混合动力电动汽车原理及应用前景》
- 《智能电网中的传导电磁干扰》
- 《风能转换技术进展》
- 《电机传动系统控制》
- 《储氢材料：储存性能表征》
- 《风力机技术》
- 《小型风力机：分析、设计与应用》
- 《通信系统高压保护》
- 《磁性测量手册》
- 《ESD设计与综合》
- 《太阳能利用技术及工程应用》
- 《超级电容器的应用》
- 《小型风力机：分析、设计与应用》
- 《太阳电池、LED和二极管的原理：PN结的作用》
- 《风力发电系统——技术与趋势》
- 《可持续电力系统的建模与控制：面向更为智能和绿色的电网》
- 《电力系统高级预测技术和发电优化调度》
- 《大规模储能技术》
- 《风电系统电能质量和稳定性对策》
- 《环境能源发电：太阳能、风能和海洋能》
- 《传热学：电力电子器件热管理》
- 《现代电力电子学与交流传动》
- 《功率半导体器件：原理、特性和可靠性》
- 《风能系统——实现安全可靠运行的优化设计与建设》
- 《储能技术》
- 《光伏系统工程》（原书第3版）
- 《光伏与风力发电系统并网变换器》

WILEY

Copies of this book sold without
a Wiley Sticker on the cover are
unauthorized and illegal



机械工业出版社E视界



机械工业出版社微信公众号

ISBN 978-7-111-51584-5



9 787111 515845 >

上架指导 工业技术 / 电子技术 / 3D打印微制造

ISBN 978-7-111-51584-5

定价：89.00元